ENCYCLOPÉDIE CHIMIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE

M. FREMY

Membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique, directeur du Muséum
Membre du Conseil supérieur de l'Instruction publique

PAR UNE RÉUNION

D'ANCIENS ÉLÈVES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DE PROFESSEURS ET D'INDUSTRIELS

ET NOTAMMENT DE

MM. **ARSON** et **AUDOUIN**, ingénieurs en chef des travaux chimiques à la Compagnie parisienne du Gaz
H. BECQUEREL, répétiteur à l'École polytechnique; **BERTHELOT**, sénateur, membre de l'Institut
BOUILLET, ing. direct. de la maison Christophle; **M. BOURGEOIS**, préparat. du cours de chimie organ. au Muséum
BOURGOIN, professeur à l'École de pharmacie; **BOUTAN**, ingénieur des mines
CAMUS, directeur de la Compagnie du Gaz; **AD. CARNOT**, directeur des études de l'École des mines
CHASTAING, pharm. en chef de la Pitié; **CLEVE**, prof. à l'Université d'Upsal; **CH. CLOEZ**, répét. à l'Ec. polytech.
CUMENGE, ingén. en chef des mines; **CURIE (J.)**, maître de confér. à la Faculté des sciences de Montpellier
DEBIZE, ingénieur en chef des manufactures de l'État; **DEBRAY**, membre de l'Institut
DECAUX, directeur des teintures des manufactures de l'État; **DEHÉRAIN**, professeur au Muséum
DITTE, profess. à la Faculté des sciences de Caen; **DUBREUIL**, président de la Chambre de commerce à Limoges
DUCLAUX, professeur à l'Institut agronomique; **DUQUESNAY**, ingénieur des manufactures de l'État
EUVERTE, direct. des forges de Terre-Noire; **FUCHS**, ingénieur en chef des mines
DE FORCRAND, docteur ès sciences; **GAUDIN**, ancien élève de l'École polytechnique, professeur de chimie
GIRARD, directeur du Laboratoire municipal; **GRANDEAU**, direct. de la station agron. de Nancy
L. GRUNER, inspecteur général des mines, **GUNTZ**, docteur ès sciences
HENRIVAUX, directeur de la manufacture des glaces de Saint-Gobain; **JOANNIS**, docteur ès sciences
JOLY, maître de conférences à la Sorbonne; **JOULIE**, pharmacien en chef de l'hospice Dubois
JUNGFLEISCH, prof. à l'École de pharm.; **KOLB**, administrat. de la Soc. des manuf. des produits chim. du Nord
LEMOINE, ingénieur en chef des ponts et chaussées, répétiteur à l'École polytechnique
LEIDIE, pharm. en ch. de l'hôpital Necker; **LODIN**, ing. des mines; **MALLARD**, profess. à l'École des mines
MARGOTTET, professeur à la Faculté des sciences de Dijon
MARGUERITTE, président du Conseil d'administration de la Compagnie parisienne du Gaz
MARGUIN, ancien élève de l'École polytechnique; **MATHEY**, directeur des houillères de Blanzy
MEUNIER (Stanislas), aide naturaliste au Muséum; **MOISSAN**, agrégé à l'École de pharmacie
MOUTIER, examinateur de sortie à l'Ecole polytechnique; **NIVOIT**, prof. à l'École des ponts et chaussées
ODENT, anc. élève de l'École polytechnique; **OGIER**, direct. du laboratoire de toxicologie à la préfect.de police
PABST, chim. princ. du Laboratoire municipal; **PARMENTIER**, prof. à la Faculté des sciences de Montpellier
PÉCHINEY, directeur des usines de prod. chim. du Midi; **PERSOZ**, directeur de la condition des soies
POMMIER, industriel; **PRUNIER**, prof. à l'École de pharmacie; **RIBAN**, direct. du labor. de chimie à la Sorbonne
SABATIER, prof. à la Faculté des sciences de Toulouse; **SARRAU**, prof. à l'École polytechnique
SCHLAGDENHAUFFEN, prof. à la Faculté de méd. de Nancy; **SCHLOESING**, prof. au Cons. des arts et métiers
SOREL, ancien ingénieur des manufactures de l'Etat; **TERREIL**, aide naturaliste au Muséum
TERQUEM, professeur à la Faculté de Lille; **URBAIN**, répétiteur à l'École centrale des arts et manufactures
VERNEUIL, professeur de chimie; **VIEILLE**, ing. des poudres et salpêtres
VILLIERS, agrégé à l'École de pharmacie; **VINCENT**, professeur à l'École centrale
VIOLLE, prof. à la Faculté des sciences de Lyon, et **WELDON**, membre de la Société royale de Londres, etc. etc.

TOME VIII — CHIMIE ORGANIQUE

7e FASCICULE

Amides

1re PARTIE. — SÉRIE GRASSE

Par M. CHASTAING

Pharmacien en chef à l'hôpital de la Pitié

PARIS

Vve CH. DUNOD, ÉDITEUR

LIBRAIRE DES CORPS NATIONAUX DES PONTS ET CHAUSSÉES, DES CHEMINS DE FER
DES MINES ET DES TÉLÉGRAPHES

49, Quai des Augustins, 49

1888



AMIDES

PAR

M. P. CHASTAING
Pharmacien de l'hôpital de la Pitié

PREMIÈRE PARTIE

GÉNÉRALITÉS

CHAPITRE PREMIER

HISTORIQUE

Le nom d'*amide* a été attribué aux produits de la déshydratation simple des sels ammoniacaux: ainsi de l'acétate d'ammoniaque moins de l'eau donne un amide, l'amide acétique, dit l'acétamide. Mais une telle définition est incomplète; elle demande à être développée par une étude étendue des différents composés azotés, étude qui seule peut faire concevoir l'importance des composés nommés amides, établir la complexité des conditions dans lesquelles ils prennent naissance et donner une idée de l'importance de cette fonction en chimie organique.

On sait que lorsqu'on traite un sel ammoniacal par les alcalis, de l'ammoniaque se dégage aussitôt, alors que dans les mêmes conditions certains produits organiques azotés n'éprouvent point le même dédoublement. Ces substances organiques ne perdent leur azote à l'état d'ammoniaque que bien plus difficilement; telles sont l'urée, les dérivés du cyanogène, les albuminoïdes, etc.

Cette remarque aurait été faite à la fin du siècle dernier. Ce n'est cependant qu'en 1830 que Dumas, montrant par des expériences directes les relations qui existent entre l'*oxamide* et l'oxalate neutre d'ammoniaque, entre l'oxamide et les sels ammoniacaux, établit nettement la nature de ces composés et les liens qui les rattachent aux sels ammoniacaux.

L'oxamide avait été obtenu en 1817 par Bauhof en faisant réagir l'éther oxalique neutre et l'ammoniaque. Ce procédé de formation, procédé de préparation de l'oxamide, bien qu'absolument régulier, ne montrait pas d'une façon manifeste les rapports à établir entre les amides et les sels ammoniacaux; mais.

quand par action de la chaleur sur l'oxalate neutre d'ammoniaque Dumas eut obtenu ce même oxamide, il put envisager la question de la production de ce corps sous un jour nouveau, et il fut immédiatement conduit à conclure que l'oxamide est le résultat de la déshydratation de l'oxalate neutre d'ammoniaque.

Dumas avait constaté que lorsqu'on distille ce sel il devient opaque; il laisse d'abord dégager de l'eau et de l'ammoniaque; puis les parties qui avoisinent les parois de la cornue fondent, se tuméfient et finissent par disparaître, en laissant un résidu charbonneux. La distillation est accompagnée d'un dégagement d'oxyde de carbone, d'acide carbonique et de cyanogène; lorsqu'elle est achevée, on trouve dans le récipient de l'eau fortement chargée de carbonate d'ammoniaque, et tenant en suspension une matière blanche, insoluble, qui est l'oxamide. On la lave à l'eau froide.

Avec l'oxalate d'ammoniaque, on obtient donc de l'oxamide par action de la chaleur. C'est là un premier point d'une importance capitale; mais ce qui établit de plus, avec une égale valeur, des relations entre l'oxamide et le sel ammoniacal qui l'a fourni, c'est que le contact à chaud des acides ou des alcalis hydratés le convertit en acide oxalique et en ammoniaque. L'acide sulfurique bouillant donne naissance à du sulfate d'ammoniaque et à du gaz acide carbonique, mêlé d'un volume égal d'oxyde de carbone; ces deux derniers gaz provenant de la décomposition de l'acide oxalique par l'acide sulfurique. L'eau seule à 224 degrés régénère de l'oxalate d'ammoniaque. Les rapports entre l'oxamide et l'oxalate d'ammoniaque apparaissent donc du fait de ces expériences analytiques et synthétiques.

MM. Liebig et Vœhler généralisèrent ces idées en les étendant au benzamide, corps obtenu en faisant agir l'ammoniaque sur le chlorure ou l'éther benzoïque; c'est en effet en vertu de la même réaction que l'ammoniaque transforme l'éther oxalique en oxamide, et les travaux de Dumas auraient suffi pour donner un sens général à cette réaction particulière.

De même que la chaleur avait formé de l'oxamide en agissant sur l'oxalate neutre d'ammoniaque:

$$\underbrace{C^4H^2O^8.2\,AzH^3}_{\text{Oxalate neutre d'ammoniaque.}} - 2\,H^2O^2 = \underbrace{C^4H^4Az^2O^4}_{\text{Oxamide.}}.$$

de même en chauffant l'oxalate acide d'ammoniaque, Balard obtint, en 1842, un corps à fonction acide et à fonction amide; ce fut le premier acide amidé ou le premier amide acide connu:

$$C^4H^2O^8.AzH^3 - H^2O^2 = \underbrace{C^4H^3AzO^6}_{\text{Acide oxamique.}}.$$

En faisant agir la chaleur sur le benzoate d'ammoniaque, M. Fehling obtint, en 1844, un composé différent de ceux obtenus précédemment. Ce composé nouveau, dérivé du benzoate d'ammoniaque, est formé par perte de 2 molécules

d'eau : c'est le *benzonitrile*, type d'une série de composés analogues, les *nitriles*. On représentera donc les nitriles d'acides monobasiques par la formule générale

$$A + AzH^3 - 2H^2O^2.$$

Le corps découvert par M. Fehling est donc :

$$\underbrace{C^{14}H^6O^4.AzH^3}_{\text{Benzoate d'ammoniaque.}} - 2H^2O^2 = \underbrace{C^{14}H^5Az.}_{\text{Benzonitrile.}}$$

Les nitriles peuvent être considérés comme des composés dérivant de l'ammoniaque $Az\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}$ par substitution d'un radical trivalent aux trois atomes d'hydrogène. Un nitrile est alors $Az \equiv R'''$. Les nitriles, dans cet ordre d'idées, sont comparables aux amides tertiaires dont nous parlerons plus loin.

Le benzonitrile $C^{14}H^5Az$ peut donc être écrit en formule atomique $C^7H^5Az = Az \equiv C^7H^{5'''}$, en considérant C^7H^5 comme trivalent.

MM. Dumas, Malagutti et Le Blanc établirent en 1847 l'identité des nitriles avec les éthers cyanhydriques. MM. Frankland et Kolbe confirmèrent l'exactitude de cette manière de voir.

A la même époque on découvrait des composés amidés, ou plus exactement des amides dérivant non de l'ammoniaque, mais des alcalis organiques. En effet, en 1846, Gerhardt et Chiozza démontrent que les amines, l'aniline en particulier, peuvent, comme l'ammoniaque, engendrer des amides; ces amides d'alcalis organiques sont dits *alcalamides*. Ils constatent qu'il existe des amides complexes renfermant plusieurs radicaux d'acide.

Les nitriles formiques des alcalis organiques, dont on avait nié l'existence possible, ont été découverts en 1867 par M. A. Gautier; ils prennent naissance par l'action du cyanure d'argent sur les éthers iodhydriques.

Ces nitriles, nommés *carbylamines* par M. Gautier, décrits sous le nom d'*isocyanures* par M. Hofmann, se distinguent de leurs isomères les nitriles vrais par leur point d'ébullition situé 17 à 18 degrés plus bas, par leur densité inférieure, leurs propriétés et leurs réactions. Sous l'influence des agents d'hydratation, les carbylamines s'assimilent les éléments de l'eau et se dédoublent en acide formique et monamine primaire :

$$C^6H^5Az + 2H^2O^2 = C^2H^2O^4 + C^4H^7Az.$$

A cette liste d'amides, il convient d'ajouter encore les amides dérivés des aldéhydes, et étudiés surtout par M. Schiff.

Mais tous les corps qui résultent de l'action des aldéhydes simples ou complexes sur l'ammoniaque ou les amines grasses ou aromatiques, ne méritent point au même titre la qualification d'amides; ce sont toujours des *composés amidés*, renfermant ou étant supposés renfermer le radical AzH^2, $AzHR$, $AzRR'$, etc. On peut avoir des composés plus complexes, *composés imidogénés*,

renfermant soit AzH, soit AzR. Beaucoup de ces corps sont des bases, et, comme bases, sont étudiés ailleurs que dans ce volume. Il importe cependant de les indiquer. Ces composés azotés se rattachent aux aldéhydes et trouvent place à l'étude des aldéhydes (voy. *Encycl. chim.*, t. VII, Aldéhydes, par M. Bourgoin, 1er fasc., p. 11, etc.). Ils se forment dans les conditions suivantes:

1° Par action de l'ammoniaque sur les aldéhydes : on a des aldéhydes-ammoniaques. Ainsi, éq. $C^4H^4(AzH^3)O^2$ serait une hydro-éthylène-diamine;

2° Par action prolongée de l'ammoniaque sur les aldéhydes, surtout à chaud, avec les aldéhydes supérieurs : on a des bases organiques. Schiff a même obtenu ainsi une base tertiaire, la piccoline, éq. $C^{12}H^7Az$.

Plusieurs molécules d'aldéhyde et une molécule d'ammoniaque peuvent se combiner avec l'élimination d'une seule molécule d'eau, d'où formation de bases oxygénées nommées *oxaldines* (Schiff) (voy. Aldéhydes, p. 75).

Dans la série aromatique, on remarque la combinaison de 3 molécules d'aldéhyde et de 2 molécules d'ammoniaque, avec élimination de 3 molécules d'eau; d'où les hydramides; citons comme exemple l'hydrobenzamide (voy. Aldéhydes, p. 170). On obtient difficilement des hydramides dans la série grasse; Schiff a cependant préparé l'hydracétamide.

Les aldéhydes à fonctions mixtes donnent des produits analogues.

Entre les aldéhydes et les amides peuvent s'effectuer des combinaisons qui sont des amides complexes; tel serait le chloral benzamide (voy. Aldéhydes, p. 63); les combinaisons des aldéhydes et de l'urée donnent également des amides complexes.

Aux aldéhydes se rattachent encore les *aldoximes* (voy. Aldéhydes, p. 14) et les *acétoximes* (voy. Aldéhydes, p. 14 et 297).

Ce n'est pas tout; les nitriles peuvent se combiner directement à l'hydroxylamine. Les produits engendrés sont qualifiés *amidoximes :* soit la combinaison :

$$\text{Éq.....}\quad R.C^2Az + AzH^3O^2 = R.C^2(AzH^2)AzO^2H$$
$$\text{At.....}\quad R.CAz + AzH^3O = \underbrace{R.C(AzH^2):Az.OH}_{\text{Amidoxime.}}$$

$$CH^3.CAz + AzH^3O = \underbrace{CH^3.C(AzH^2):Az.OH.}_{\text{Ethénylamidoxime.}}$$

La méthénylamidoxime est l'isurétine (Lossen, Schifferdecker, *Ann. der Chem. u. Phar.*, t. CLXVI, p. 295; Nordmann, *Ber. der deut. Chem. Gesell.*, t. XVII, p. 2746, 2756).

Aux travaux de Lossen, Schifferdecker, Nordmann, il importe d'ajouter les nouvelles remarques faites par F. Tiemann sur les amidoximes et les azoximes (*Ber. der deut. Chem. Gesell.*, t. XIX, p. 1475; *Bull. chim.*, p. 723, 724). Les thioamides organiques sont également convertis en amidoximes par l'hydroxylamine.

L'étude approfondie des corps azotés a donc montré de jour en jour l'extension à donner au mot amide.

Contentons-nous de remarquer pour le présent que les vues émises, il y a plus

de vingt-cinq ans, par M. Berthelot non seulement ne sont point étrangères à ces résultats, mais en sont la véritable origine.

Les recherches faites sur les albuminoïdes les rattachent aux amides. Les longs et importants travaux de M. Schützenberger sur les dédoublements méthodiques de l'albumine et de ses congénères ont établi la constitution de ces corps, ont mis sur la voie de leur synthèse future, et les ont définitivement rangés dans les amides complexes.

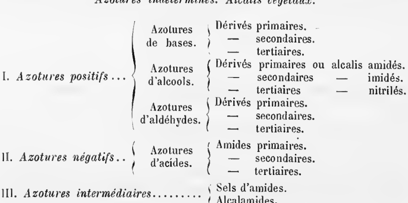
La question des amides ainsi envisagée serait encore incomplète, il est nécessaire avant de la développer davantage d'exposer les idées de Gerhardt sur les dérivés de l'ammoniaque. Après cette indication, dont l'intérêt est purement historique, on fera connaître les théories de MM. Berthelot et Jungfleisch sur les composés organiques dérivés des combinaisons fondamentales de l'azote; ces théories permettent en effet d'envisager la question des amides avec toute l'extension qu'elle comporte.

Gerhardt, dans sa classification des composés organiques, rangeait les amides dans le type ammoniaque.

Il fait remarquer que le type ammoniaque donne des azotures soit primaires, soit secondaires, soit tertiaires, suivant que la substitution porte sur un atome, sur deux atomes, ou sur trois atomes d'hydrogène.

Dans son *Traité de chimie organique* (1862) il réunit en un tableau unique les différents composés dérivés de l'ammoniaque et leur donne le nom d'*azotures*. Ces azotures se subdivisent en *azotures positifs*, *azotures indéterminés*, *azotures négatifs* et *azotures intermédiaires*. Les amides dans cette classification sont représentés par les azotures négatifs. Les sels d'amides et les alcalamides trouvaient place dans les azotures intermédiaires.

La division des azotures de Gerhardt est représentée par le tableau suivant :



Azotures indéterminés. Alcalis végétaux.

I. *Azotures positifs*...	Azotures de bases.	Dérivés primaires.
		— secondaires.
		— tertiaires.
	Azotures d'alcools.	Dérivés primaires ou alcalis amidés.
		— secondaires — imidés.
		— tertiaires — nitrilés.
	Azotures d'aldéhydes.	Dérivés primaires.
		— secondaires.
		— tertiaires.
II. *Azotures négatifs*..	Azotures d'acides.	Amides primaires.
		— secondaires.
		— tertiaires.
III. *Azotures intermédiaires*.........		Sels d'amides.
		Alcalamides.

« Les azotures négatifs, dit-il, sont ceux dans lesquels un radical d'acide est substitué à l'hydrogène du type ammoniaque. Ils comprennent les corps qu'on désigne ordinairement sous le nom d'amides : tantôt ces amides se combinent avec les acides à la manière des alcalis, tantôt ils se combinent avec les acides,

le plus souvent ils sont susceptibles d'échanger un atome d'hydrogène pour le radical des bases métalliques (oxydes de mercure, d'argent, de cuivre, etc.), et de former ainsi des sels d'amides.

« Plusieurs amides peuvent fixer les éléments de l'eau pour donner des oxydes acides (*acides amidés*, dérivant de l'hydrate d'ammonium) capables de faire la double décomposition avec les bases pour former des sels oxygénés. »

Il cite comme exemple d'acide amidé :

$$\underbrace{O\left\{\begin{array}{l}H\\Az(C^4H^4O^2)H^2\end{array}\right.}_{\text{Hydrate de succinylammonium.}} \qquad \underbrace{O\left\{\begin{array}{l}Ag\\Az(C^4H^4O^2)H^2.\end{array}\right.}_{\text{Succinamate d'argent.}}$$

Ceci dit, passons à un examen rapide des principales divisions d'azotures admises par Gerhardt, sans cependant nous arrêter à un examen complet, de ces composés.

I. — Azotures positifs (1).

α. Azotures des bases. — Parmi les azotures positifs, Gerhardt place les azotures des bases dont on n'a point à parler ici, les azotures d'alcools ou amines primaires, secondaires et tertiaires, dont on peut rapprocher les azotures d'alcools conjugués : citons comme exemple la bichloréthylamine :

$$C^2H^5Cl^2Az = Az\left\{\begin{array}{l}C^2H^3Cl^2\\H\\H.\end{array}\right.$$

Des composés chlorés et bromés Gerhardt rapproche les azotures cyano-conjugués, soit la cyaniline :

$$2\,C^6H^7Az,Cy^2 = Az^2\left\{\begin{array}{l}C^6H^5Cy^2\\C^6H^5\\H^2\\H^2.\end{array}\right.$$

Il en rapproche les azotures nitro-conjugués, tels que la nitraniline :

$$C^6H^6(AzO^2)Az = Az\left\{\begin{array}{l}C^6H^4(AzO^2)\\H\\H.\end{array}\right.$$

β. Azotures d'aldéhydes. — Gerhardt a qualifié ainsi les composés résultant de la substitution d'un radical d'aldéhyde, considéré comme un hydrate, à l'hydrogène de l'ammoniaque. Il trouvait là deux séries de corps.

a. *Alcalis d'aldéhydes*. — Il qualifiait ainsi le produit résultant de l'action des chlorures ou bromures de carbures éthyléniques sur un grand excès d'ammoniaque.

(1) Nous conservons ici les formules de Gerhardt, c'est-à-dire les formules atomiques

b. *Hydramides.* — Ces composés, dit Gerhardt, ressemblent aux azotures d'acides ou amides et ne sont point alcalins. Ils se forment par action de l'ammoniaque, sur les aldéhydes aromatiques et sur le furfurol.

Ils dérivent de deux molécules d'ammoniaque. Tels sont l'hydrobenzamide, découvert le premier par Laurent, l'anishydramide, le furfuramide, etc.

$$\underbrace{3O\left\{\begin{matrix}C^7H^5\\H\end{matrix}\right.}_{\text{Ess. d'amandes amères.}} + Az^2\left\{\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right. = 3O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = \underbrace{Az^2\left\{\begin{matrix}(C^7H^5)^3\\H^3\end{matrix}\right.}_{\text{Hydrobenzamide.}}$$

La chaleur, agissant sur ces corps et étant longtemps maintenue à une température un peu au-dessus de leur point de fusion, et la potasse bouillante, les transforment en alcalis isomères (voy. Gerhardt, t. IV, p. 749).

γ. Azotures indéterminés. — Ces composés ont été étudiés dans deux fascicules de l'*Encyclopédie chimique :* Alcalis artificiels et Alcalis naturels. Il est inutile de s'y arrêter ici.

II. — Azotures négatifs.

Ces azotures, dits azotures acides, comprennent les nombreux corps connus sous la dénomination d'amides. Ils représentent le type ammoniaque dont l'hydrogène est plus ou moins remplacé par un radical d'acide.

Ces azotures sont primaires, secondaires et tertiaires.

Amides primaires. — Ces amides représentent de l'ammoniaque dont le tiers de l'hydrogène est remplacé par un radical d'acide.

Ce radical a comme formule générale :

$$C^nH^{2n-1}O,$$

Acétamide, valéramide, etc.

ou

$$C^nH^{2n-3}O,$$

Benzamide, cuminamide.

Parfois dans deux molécules d'ammoniaque, deux atomes d'hydrogène sont remplacés par un radical bivalent. Ces diamides primaires correspondent aux sels ammoniacaux neutres des acides bibasiques, dont ils dérivent régulièrement par perte de deux molécules d'eau.

Parmi ces amides trouvent place : l'oxamide résultant de la déshydratation du sel neutre ammoniacal de l'acide oxalique :

$$\underbrace{O^2\left\{\begin{matrix}C^2O^2\\(AzH^4)^2\end{matrix}\right.}_{\text{Oxalate neutre d'ammoniaque.}} - 2H^2O = \underbrace{Az^2\left\{\begin{matrix}C^2O^2\\H^2\\H^2.\end{matrix}\right.}_{\text{Oxamide.}}$$

l'urée, résultant de la combinaison de l'ammoniaque et du carbonimide ou acide cyanique :

$$\underbrace{Az \left\{ \begin{matrix} CO \\ H \end{matrix} \right.}_{\text{Acide cyanique.}} + Az \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} \right. = \underbrace{Az^2 \left\{ \begin{matrix} CO \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix} \right.}_{\text{Urée.}}$$

$$CO : AzH + AzH^3 = CO \left\langle \begin{matrix} AzH^2 \\ AzH^2. \end{matrix} \right.$$

Nous n'indiquons point les autres procédés de formation. On y reviendra.

Dans l'urée, on peut supposer qu'un radical acide remplace H; on aura, si ce radical est de l'acétylurée :

$$Az^2 \left\{ \begin{matrix} CO. \\ H.C^2H^3O \\ H^2. \end{matrix} \right.$$

Trois atomes d'hydrogène, de trois molécules d'ammoniaque, peuvent être remplacés par un radical triatomique. Il en résulte des *triamides primaires*, lesquels correspondent aux sels ammoniacaux neutres des acides tribasiques.

Ainsi le citramide

$$C^6H^{11}Az^3O^4 = Az^3 \left\{ \begin{matrix} C^6H^5O^4 \\ H^3 \\ H^3. \end{matrix} \right.$$

dérive du citrate triammonique par perte de trois molécules d'eau.

L'acide cyanurique, acide tribasique, donne le cyanuramide ou mélamine dont la formule est :

$$Az^3 \left\{ \begin{matrix} Cy^3 \\ H^3 \\ H^3 \end{matrix} \right.$$

Le radical triatomique est remplacé ici par Cy^3.

Dans cette série se rencontrent des isomères comme dans la précédente.

Amides secondaires. — Ils représentent de l'ammoniaque dont les deux tiers de l'hydrogène sont remplacés par des radicaux d'acides.

Ils correspondent à des bisels d'ammoniaque, ou autrement dit à la combinaison d'un sel ammoniacal d'un acide monobasique avec une molécule d'acide monobasique.

La formule est :

$$\left\{ \begin{matrix} H \\ R^2 \end{matrix} \right. \quad \text{ou} \quad Az \left\{ \begin{matrix} R \\ R' \\ H. \end{matrix} \right.$$

Parfois les deux atomes d'hydrogène d'une molécule d'ammoniaque sont

remplacés par un radical diatomique ; il en résulte des amides, dits *imides*.

Carbonimide, azoture de carbonyle et d'hydrogène, ou acide cyanique............................ $CHAzO = Az \left\{ \begin{matrix} CO \\ H. \end{matrix} \right.$

La formule générale de ces composés est.......... $Az \left\{ \begin{matrix} R'' \\ H. \end{matrix} \right.$

Amides tertiaires. — Ils représentent de l'ammoniaque dont tout l'hydrogène est remplacé par des radicaux d'acides.

Les monamides tertiaires correspondent au sel qu'on obtiendrait en combinant une molécule d'ammoniaque avec 3 molécules d'acides monobasiques ou avec un nombre de molécules d'acides tel que la basicité soit égale à 3. L'amide se forme par l'élimination de 3 molécules d'eau. Les amides tertiaires se forment donc, quand :

1° Le remplacement des 3H de l'ammoniaque est fait par 3 radicaux monatomiques;

2° Le remplacement des 3 H est fait par 1 radical monatomique et 1 radical diatomique ;

3° Le remplacement des 3 H est fait par un radical triatomique.

Ce dernier cas conduit à des résultats intéressants.

Les combinaisons minérales suivantes appartiennent aux amides par leur mode de formation ou par leurs réactions :

Azoture de phosphoryle...........	$AzPO = Az \lessgtr PO > O.$
Azoture de bore..................	$AzB = Az \lessgtr B.$
Azoture d'azote ou azote libre.......	$Az^2 = Az \equiv Az.$
dérivant de.....................	$Az,AzH^4,O^2 - 2H^2O = Az \equiv Az.$
Azoture d'azotyle ou protoxyde d'azote.	$Az^2O = Az \equiv Az = O.$
dérivant de.....................	$Az,AzH^4,O^3 - 2H^2O = Az^2O.$

4° Tout l'hydrogène de deux molécules d'ammoniaque peut être remplacé par des radicaux mono ou biatomique, d'où résultent certains amides tels que les *diamides tertiaires*, soit :

$$Az^2 \left\{ \begin{matrix} H^2 \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix} \right. \text{ donnant le trisuccinamide } Az^2 \left\{ \begin{matrix} C^4H^4O^2 \\ C^4H^4O^2 \\ C^4H^4O^2. \end{matrix} \right.$$

III. — Azotures intermédiaires.

a. *Sels d'amides.* — Ils répondent au remplacement de H dans un amide par un atome de métal monovalent.

b. *Alcalamides.* — Ces corps sont aux azotures ce que les éthers composés sont aux oxydes, ils représentent de l'ammoniaque dans laquelle de l'hydrogène est remplacé à la fois par un radical d'alcool et par un radical d'acide.

Les premiers alcalamides connus, l'oxanilide et le benzanilide, furent décou-

verts en 1845 par Gerhardt. Ils contiennent les éléments d'un alcali organique et d'un acide, moins les éléments de l'eau.

Cette théorie des amides présente surtout un intérêt historique, car elle n'établit point une séparation assez tranchée entre la classe des radicaux substitués à l'hydrogène de l'ammoniaque, elle ne différencie pas les amides dérivés des acides à fonction simple ou des acides à fonction complexe. Elle ne pouvait donc suffire ; d'autres théories devaient la remplacer.

La notion de fonction simple, ou de fonction complexe, étant fondamentale en chimie organique, il est évident que c'est en s'appuyant sur cet ordre d'idées qu'une classification des composés azotés et partant une notion exacte de la classification des amides pouvait être conçue. C'est en s'inspirant de ces notions fondamentales que l'on peut établir la classification des amides.

A la notion fonction simple ou fonction complexe on ajoutera celle de la valeur du radical remplaçant l'hydrogène de l'ammoniaque ou d'une amine, et la conséquence sera, pour quiconque apporte uniquement dans l'étude de ces questions le désir de découvrir la vérité, que des théories chimiques, différentes en apparence, conduisent cependant à des classifications identiques si l'on ne tente point de donner à des idées théoriques une valeur absolue et si l'on n'oublie point que les faits bien constatés priment toute théorie, quoi qu'il en soit ; comme on l'a dit déjà, on constatera que la définition des amides qui consisterait à dire que ces corps sont des sels ammoniacaux moins de l'eau est insuffisante.

C'est également dans une étude préalable des composés de l'azote et de leurs produits de déshydratation qu'on trouvera les éléments qui permettront d'établir une classification des amides.

On examinera maintenant les composés organiques dérivés des combinaisons fondamentales de l'azote. Cet examen montrera quels sont, parmi ces composés, ceux que nous devons retenir et classer parmi les amides.

CHAPITRE II

I

COMPOSÉS ORGANIQUES DÉRIVÉS DES COMBINAISONS FONDAMENTALES DE L'AZOTE

1° Ce qui a été dit dans le chapitre précédent suffit à faire admettre que les amides sont aux acides ce que les ammoniaques composées sont aux alcools, car il y a dans les deux cas élimination d'eau.

MM. Berthelot et Jungfleisch ont fait remarquer que pour établir une classification rationnelle et complète des *amides*, il fallait considérer la question des combinaisons azotées, au point de vue le plus général. Cette étude est, en effet, nécessaire et pour préciser le sens du mot amide, et pour limiter les composés auxquels on doit l'appliquer.

En théorie, disent-ils, il convient de dériver les combinaisons organiques complexes des composés minéraux simples envisagés comme leurs générateurs. Traçons donc le tableau des combinaisons fondamentales de l'azote, en nous bornant à celles qui forment des dérivés salins réguliers, ce qui exclut le bioxyde d'azote et l'acide hypoazotique; nous montrerons ensuite qu'elles s'associent aux composés organiques en produisant des dérivés par substitution. Ces combinaisons sont les suivantes:

L'acide azotique....................	AzO^6H.
L'acide azoteux.....................	AzO^4H.
L'acide hypoazoteux................	AzO^2H.
L'oxyammoniaque..................	$AzH.H^2O^2$ ou AzH^3O^2.
L'ammoniaque......................	AzH^3.

2° Deux ordres de dérivés résultent de la substitution de l'un de ces composés azotés fondamentaux à l'hydrogène H^2, ou aux éléments de l'eau H^2O^2, au sein d'un principe hydrocarboné. Les uns reproduisent leurs deux générateurs sous l'influence des acides, des alcalis et de la plupart des réactifs, tandis que les autres éprouvent par oxydation ou réduction des transformations parallèles à celles de leurs générateurs azotés, en fournissant de nouveaux principes, également azotés. Ainsi les dérivés azotiques de cette nature réagissant sur H^2, se changent en dérivés azoteux, réagissant sur plus d'hydrogène, en dérivés hypoazoteux, etc... Réciproquement la fixation de l'oxygène sur les dérivés ammoniacaux de ce genre les change en dérivés oxyammoniacaux, hypoazoteux, etc... (M. Berthelot).

3° *Éthers nitriques et dérivés nitrés.* — L'acide azotique donne avec les alcools des éthers en se substituant à H^2O^2; avec les carbures, les phénols, les acides, etc..., des dérivés nitrés. Il y a séparation de H^2O^2.

Théoriquement le mode de formation de ces différents corps est identique; mais, comme on le sait, les propriétés de ces deux classes de composés sont bien différentes.

Si les éthers se forment avec élimination d'eau de même que les autres dérivés de l'acide azotique, en dehors de ce point de rapprochement on ne constate réellement que des caractères différentiels entre les deux classes de composés.

Les éthers ainsi formés régénèrent l'acide et l'alcool par fixation d'eau, réaction effectuée sous l'influence de l'eau,des acides ou des alcalis. Ils se scindent en deux corps correspondants sous l'influence des réducteurs ou des oxydants.

Les composés nitrés, au contraire, sont parfois très stables; leur formation répondant à un dégagement de chaleur plus considérable que celui des éthers azotiques, ce dégagement entraîne une stabilité relative plus grande. Les agents d'hydratation ne dédoublent pas les composés nitrés, mais par action de l'hydrogène on la transforme en produits azotés moins oxygénés et en alcalis : ainsi la nitrobenzine est transformable en aniline :

$$C^{12}H^6 + AzO^6H = \underbrace{C^{12}H^5(AzO^4)}_{\text{Nitrobenzine.}} + H^2O^2.$$

$$C^{12}H^5(AzO^4) + 3\,H^2 = \underbrace{C^{12}H^5(AzH^2)}_{\text{Aniline.}} + 2\,H^2O^2.$$

Généralement le composé nitré, dérivé d'un corps organique, est isomérique avec l'éther azoteux d'un composé qui diffère du corps précédent par O^2 ou par la substitution de H^2O^2 à H^2. Tels sont le nitréthane et l'éther azoteux :

Nitréthane	$C^4H^5(AzO^4)$.
Éther azoteux.........	$C^4H^4(AzO^4H)$.

4° *Éthers nitreux et dérivés nitrosés.* — L'acide azoteux produit des éthers azoteux en se substituant à H^2O^2 dans les alcools, et des dérivés nitrosés en s'unissant aux carbures, aux phénols, aux acides, etc..., avec séparation de H^2O^2. Il y a lieu de rapprocher ces corps de ceux formés par l'acide azotique, car les deux groupes se distinguent par les mêmes caractères généraux que les deux groupes de dérivés azotiques.

5° *Dérivés de l'acide hypoazoteux.* — On peut en principe signaler les dérivés de l'acide hypoazoteux en formulant l'hypothèse que ces corps résulteraient de la substitution de Az de l'acide hypoazoteux AzO^2H à H dans un composé organique, soit :

$$RH + AzO^2H = RAz + H^2O^2.$$

6° *Dérivés oxyammoniacaux.* — L'oxyammoniaque AzH^3O^2 produit des amides comparables aux amides de l'ammoniaque, en se substituant à H^2O^2 dans les acides. Tel est le *benzhydroxamide* ou *acide benzhydroxamique* :

$$\underbrace{C^{14}H^6O^4}_{\text{Acide benzoïque.}} + \underbrace{AzH^3O^2}_{\text{Oxyammoniaque.}} = C^{14}H^7AzO^4 + H^2O^2 \text{ ou } \underbrace{C^{14}H^4(AzH^3O^2)O^2}_{\text{Benzhydroxamide.}} + H^2O^2.$$

Au lieu de supposer ici une élimination de H^2O^2 on peut admettre, ce qui revient au même, que l'oxyammoniaque se substitue à H^2O^2 dans les acides. D'une manière générale, soit A un acide, on aurait :

$$A + AzH^3O^2 = H^2O^2 + (A - H^2O^2)AzH^3O^2 ;$$

soit en particulier l'acide benzoïque, on aura :

$$C^{14}H^6O^4 + AzH^3O^2 = H^2O^2 + C^{14}H^7AzO^4,$$

c'est-à-dire $C^{14}H^4(AzH^3O^2)O^2$, le *benzhydroxamide* ou *acide benzhydroxamique*.

L'oxyammoniaque peut se substituer à H^2 dans les carbures ou à H^2O^2 dans les alcools et donner ainsi des oxyammoniaques composées. Ces oxyammoniaques composées donneront avec les acides des amides qui seront aux composés dont on vient de parler ce que les alcalamides, c'est-à-dire les amides des alcalis organiques, sont aux amides ordinaires.

Elle s'unit aussi aux aldéhydes, dès la température ordinaire, avec élimination d'une molécule d'eau, H^2O^2, pour former des *aldoximes* (voy. ALDÉHYDES). Telles sont l'*éthylaldoxime*, $C^4H^5AzO^2$, et la *propylaldoxime*, $C^6H^5AzO^2$, dérivées des aldéhydes de la série éthylique et de la série propylique :

$$\underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Aldéhyde.}} + \underbrace{AzH^3O^2}_{\text{Oxyammoniaque.}} = \underbrace{C^4H^5AzO^2}_{\text{Éthylaldoxime.}} + H^2O^2.$$

$$\underbrace{C^6H^6O^2}_{\text{Propylaldéhyde.}} + \underbrace{AzH^3O^2}_{\text{Oxyammoniaque.}} = \underbrace{C^6H^7AzO^2}_{\text{Propylaldoxime.}} + H^2O^2.$$

Avec les aldéhydes secondaires ou acétones, elle produit de même des *acétoximes* (voy. ALDÉHYDES), soit l'*acétoxyme ordinaire* $C^6H^7AzO^2$:

$$\underbrace{C^6H^6O^2}_{\text{Acetone.}} + \underbrace{AzH^3O^2}_{\text{Oxyammoniaque.}} = \underbrace{C^6H^7AzO^2}_{\text{Acétoxime.}} + H^2O^2.$$

Pour les acétoximes, voy. A. Janny, *Ber. der deut. Chem. Gesell.*, t. XV, p. 2778, et *Bull. chim.*, t. XXXIX, p. 523.

Pour les aldoximes, voy. J. Petraczek, *Ber. der deut. Chem. Gesell.*, t. XV, p. 2783, et *Bull. chim.*, t. XXXIX, p. 524.

7° *Dérivés ammoniacaux.* — L'ammoniaque se combinant aux carbures par simple addition et aux alcools avec élimination d'eau donne des alcalis (éthers ammoniacaux, amines); en se combinant aux acides elle donne des amides, quand il y a élimination d'eau. En d'autres termes elle se substitue à l'eau dans les composés oxygénés.

On peut la considérer comme se substituant à l'hydrogène dans les carbures, ce qui donne un produit identique avec celui formé par l'alcool et l'ammoniaque avec élimination d'eau.

Avec les aldéhydes l'ammoniaque produit des composés intermédiaires dont la fonction est tantôt celle d'un alcali, tantôt celle d'un amide suivant le caractère de la substitution. Dans ce groupe rentrent des composés pyrogénés très importants tels que la pyridine, la quinoléine, etc... dont l'étude a été faite avec l'étude des amines. Nous ne nous arrêtons donc pas davantage à ces composés.

8° *Dérivés diazoïques.* — Les types de dérivés azotés qu'on vient d'indiquer ne sont point les seuls possibles. Ces corps peuvent en effet être associés deux à deux, d'où résultent des corps à fonction mixte, les *dérivés azoïques* ou plutôt *diazoïques*. Par exemple l'acide azotique, et l'acide azoteux peuvent être unis aux alcalis avec élimination de H^2O^2 ou de $2H^2O^2$. Les composés de ce genre se produisent également par la réduction ménagée des composés azotiques, le dérivé azoteux ou ammoniacal qui prend naissance aux dépens d'une portion du produit s'unissant avec l'autre portion non encore désoxydée, ou partiellement désoxydée. La variété des composés complexes qui peuvent prendre ainsi naissance est indéfinie.

Ainsi envisagés, les dérivés azoïques peuvent être considérés comme des amides.

Citons des exemples. Ils répondent à plusieurs conditions de formation.

a. — Par action de l'acide azoteux sur l'aniline, c'est-à-dire par action de l'acide azoteux sur un dérivé ammoniacal, on obtient, avec élimination d'eau, le diazobenzol :

$$\underbrace{C^{12}H^7Az}_{\text{Aniline.}} + \underbrace{AzO^4H}_{\text{Acide azoteux.}} = \underbrace{C^{12}H^4Az^2}_{\text{Diazobenzol.}} + 2H^2O^2.$$

Le diazobenzol a été écrit, équiv. $C^{12}H^4Az^2$, at. $C^6H^4Az^2$, il peut être figuré par :

Éq...... $(C^{12}H^4)''Az^2$.

At..... $C^6H^4 \langle \; Az \,\|\, Az$.

On a écrit encore :

Éq..... $C^{12}H^4Az^2.H^2O^2$.

At...... $C^6H^5Az^2OH. = C^6H^5 - Az = Az - OH$.

Aux généralités sur les azoïques on verra quelle formule on doit choisir. — Le diazobenzol est comparable à l'azotite d'ammoniaque, il se décompose de même

avec explosion et mise à nu d'azote, Az^2, par suite de la réaction interne du résidu azoteux sur le résidu ammoniacal.

Les dérivés diazoïques ayant pour origine un corps incomplet, l'acide azoteux, peuvent fixer différents composés et constituer ainsi plusieurs séries de composés. Ils peuvent fixer soit de l'hydrogène, $H^2, 2H^2$, soit d'autres corps simples, soit des acides. Les chimistes qui supposent que le diazobenzol est $C^{12}H^4Az^2$, considéreraient comme répondant à ces composés le nitrate de diazobenzol $C^{12}H^4Az^2, AzO^6H$. Ces corps peuvent être combinés aux bases, soit le diazobenzol sodique $C^{12}H^4Az^2, NaHO^2$. Dans la première série de sels, le diazoïque joue un rôle comparable à celui des alcalis; dans la seconde un rôle comparable à celui des acides. Si l'on n'admet pas le diazobenzol et les diazoïques à l'état libre, on constate encore que ces composés, soit combinaisons avec les acides, soit combinaisons avec les bases, sont susceptibles de donner des produits d'addition.

b. — L'oxyammoniaque peut engendrer des composés diazoïques en s'associant :

1° Avec les dérivés azotiques ;

2° Avec les dérivés azoteux. A ce mode de formation répondent probablement les *acides nitroliques*, qui furent primitivement regardés comme des dérivés binitrés des carbures forméniques; exemple, l'acide éthylnitrolique :

$$\underbrace{C^4H^4Az^2O^6}_{\text{Acide éthylnitrolique.}} = C^4H^6O^4 + AzO^4H + AzH^3O^2 - 2\,H^2O^2.$$

3° Avec les dérivés ammoniacaux : cette dernière réaction équivaut à la substitution de H^2O^2 de l'oxyammoniaque par un alcali; elle engendre un groupe spécial de corps nommés hydrazines.

4° Enfin on peut concevoir encore des diazoïques de l'acide azotique et de l'acide azoteux simultanément (*corps nitrosonitrés*); des dérivés de l'acide azotique et de l'acide hypoazoteux; des dérivés de l'acide azoteux et de l'acide hypoazoteux, etc.....

Parmi tous ces composés azotés, les uns, tels que les éthers, les dérivés nitrés ou nitrosés, les amines ou éthers ammoniacaux, sont manifestement différents des amides et il n'y a en conséquence pas lieu de s'arrêter à ces composés. Mais les considérations générales exposées plus haut présentent une utilité incontestable au point de vue d'une classification rationnelle des composés azotés; elles font mieux ressortir les différences qui séparent ces nombreux composés ou les analogies qui les rapprochent. Elles montrent que des amides proprement dits se rapprochent les composés amidés mixtes ou diazoïques, qui, bien que très différents des amides, présentent cependant avec eux des analogies réelles.

Il devient maintenant possible de donner une définition générale du mot amide; c'est ce que nous allons faire.

II

DÉFINITION DES AMIDES

D'après ce qui précède il résulte que nous devons ranger parmi les amides les corps formés par la combinaison d'ammoniaque ou d'un alcali organique avec un acide, cette combinaison s'accompagnant de l'élimination d'eau. Si l'on considère le cas de la combinaison de l'ammoniaque et des acides en particulier, il en résulte que ces corps diffèrent des sels ammoniacaux comme composition uniquement par les éléments de l'eau.

Aussi la fixation d'eau sur un amide doit-elle reproduire l'ammoniaque et l'acide générateur : il en est en effet ainsi. Cette réaction inverse de celle qui a engendré l'amide est à rapprocher de celle des éthers qui par fixation d'eau régénèrent l'acide et l'alcool qui leur ont donné naissance. Dans le cas des amides en particulier l'hydratation s'effectue avec dégagement de chaleur : circonstance fort importante dans l'étude de la chaleur animale, les matières albuminoïdes étant en réalité des amides à fonctions complexes (M. Berthelot).

Par extension, on a donné le nom d'amides à divers corps qui résultent de l'action de l'ammoniaque sur les aldéhydes ; ou bien encore de l'action de l'oxyammoniaque, des alcalis hydrogénés ou même des amides plus simples sur les acides et sur les aldéhydes (MM. Berthelot et Jungfleisch).

En théorie atomique on peut définir les amides comme il suit :

Les amides sont des corps qui résultent du remplacement de l'hydrogène de l'ammoniaque par un ou plusieurs radicaux acides.

Cette définition n'est évidemment point d'une généralité absolue ; elle sera développée plus loin, et elle a l'avantage de simplifier les premières considérations.

Soit donc le cas de l'ammoniaque :

$$Az \begin{cases} H \\ H \\ H \end{cases}$$

donne :

$$Az \begin{cases} H \\ H \\ R \end{cases} \quad Az \begin{cases} H \\ R \\ R' \end{cases} \quad Az \begin{cases} R \\ R' \\ R'' \end{cases},$$

R, R', R'' sont supposés monovalents.

R' et R'' peuvent être identiques avec R.

Les amides dans lesquels H^2 sont remplacés par un radical bivalent sont dits *imides :*

$$Az \begin{cases} H \\ R. \end{cases}$$

Enfin, les amides dans lesquels H^3 sont remplacés par un radical trivalent sont dits *nitriles :*

$$Az \equiv R.$$

Ce mode de représentation des amides conduit à les rapprocher des ammoniaques composées ou amines et à émettre les idées suivantes : Les amides sont aux acides ce que les amines sont aux alcools. Les amides sont des corps dérivant de l'ammoniaque par substitution d'un ou de plusieurs radicaux acides. On aura donc, en considérant les radicaux d'acides monovalents, des amides proprement dits répondant aux trois formes suivantes :

$$Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\R\end{matrix}\right. \quad Az\left\{\begin{matrix}H\\R'\\R\end{matrix}\right. \quad Az\left\{\begin{matrix}R''\\R'\\R.\end{matrix}\right.$$

Cette définition se confond en réalité avec celle donnée précédemment en dehors de toute idée atomistique. Prenons comme exemple l'acétamide $C^4H^5AzO^2$, formé par combinaison de l'ammoniaque et de l'acide acétique et élimination d'eau :

$$\underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{Acide acétique}} + \underbrace{AzH^3}_{\text{Ammoniaque}} - H^2O^2 = \underbrace{C^4H^5AzO^2}_{\text{Acétamide.}} = \left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\\H\end{matrix}\right\} Az.$$

Cette dernière formule montre que l'acétamide peut être considéré comme dérivé de l'ammoniaque, le radical acide acétyle $C^4H^3O^2$ remplaçant H dans l'ammoniaque.

De ce rapprochement fait entre les amides et les ammoniaques composées, on peut prévoir que la classification des amides peut être absolument calquée sur celle des amines; de même que les alcools monoatomiques ne donnent naissance qu'à des monamines, de même les acides monoatomiques ne donneront que des monamides; les acides diatomiques, comme l'acide oxalique, pourront donner ou un monamide que l'on obtiendra par exemple en déshydratant le sel acide, soit l'oxalate acide d'ammoniaque, ou un diamide par déshydratation de l'oxalate neutre, etc.....

Ces quelques mots suffisent non seulement pour montrer combien l'étude des amides peut présenter de problèmes complexes, mais ils suffisent aussi pour faire prévoir quelle base de classification sera logiquement et commodément choisie dans l'étude des amides.

CHAPITRE III

CLASSIFICATION DES AMIDES

Soit qu'on considère les amides comme le résultat de la déshydratation des sels ammoniacaux ou des amines, soit qu'on les considère comme formés par substition de radicaux acides à l'hydrogène de l'ammoniaque, ou de ces mêmes amines, ce qui au fond n'est rien qu'une différence de langage, on est conduit à prendre comme base de la classification des amides, les propriétés fondamentales des acides. La constitution des amides sera donc en rapport non seulement avec le degré de déshydratation des sels ammoniacaux ou d'amines, mais encore et surtout avec la fonction simple ou complexe des acides générateurs, avec leur degré de basicité et leur degré d'atomicité.

Considérons d'abord les amides dérivés de l'ammoniaque.

On les partagera forcément en deux classes:

Dans la PREMIÈRE CLASSE on aura, dérivant des acides à fonction simple:

1° Les *amides proprement dits*, ou plus simplement les *amides ;*

2° Les *nitriles* résultant d'un degré de déshydratation plus avancé du sel ammoniacal.

Dans la SECONDE CLASSE on aura les amides dérivant des acides à fonction complexe. Ici encore on trouvera :

1° Des *amides ;*

2° Des *nitriles*.

Chaque classe sera divisée en *ordres*, d'après la basicité de l'acide; chaque ordre en *sections*, suivant le nombre de molécules d'ammoniaque combinées; chaque section comprendra des *amides primaires*, *secondaires*, etc.., d'après le nombre de molécules acides combinées. Une telle classification est manifestement liée à la classification des amines et à la classification des acides.

La classification des alcalamides est copiée sur celle des amides: on a donc des *alcalamides proprement dits* et des *alcalonitriles*.

La classification suivante est celle de M. Berthelot. En réalité c'est une classification basée sur la classification des acides: deux termes principaux, la fonction de l'acide et le degré de déshydratation du sel interviennent, et ajoutons pour les acides polybasiques, le degré de saturation de l'acide.

I

PREMIÈRE CLASSE. — AMIDES ET NITRILES DÉRIVÉS DES ACIDES A FONCTION SIMPLE.

PREMIER ORDRE DES AMIDES PROPREMENT DITS : AMIDES DÉRIVÉS DES ACIDES MONOBASIQUES A FONCTION SIMPLE

Les amides proprement dits, amides dérivés des acides monobasiques simples, sont nécessairement monoammoniacaux. Ils se distinguent par le nombre d'équivalents d'acides combinés à l'ammoniaque avec élimination d'eau; théoriquement ce nombre peut être 1, 2 ou 3, et peut être même 4, s'il y a analogie complète entre les amides et les amines. On verra ce qu'on doit penser de cette dernière hypothèse.

1° AMIDES PRIMAIRES.

Un équivalent d'acide à fonction simple, acide monobasique, est combiné à un équivalent d'ammoniaque. Ce sel, par perte d'une molécule d'eau, donne un amide primaire simple.

Exemple ; soit un acide A :

$$A + AzH^3 - H^2O^2 = \text{Amide primaire.}$$

soit :

$$\underbrace{C^4H^4O^4.AzH^3}_{\text{Acétate d'ammoniaque.}} - H^2O^2 = \underbrace{C^4H^5AzO^2}_{\text{Acétamide ou amide acétique.}}.$$

Par déshydratation plus complète de l'acétate d'ammoniaque

$C^4H^4O^4.AzH^3$

on peut aussi avoir :

$$C^4H^4O^4.AzH^3 - 2\,H^2O^2 = \underbrace{C^4H^3Az}_{\text{Nitrile acétique.}},$$

ou

$$\underbrace{C^4H^5AzO^2}_{\text{Acétamide.}} - H^2O^2 = C^4H^3Az.$$

Nous ne nous y arrêtons pas, car on parlera des nitriles au chapitre V, §. 2.

De même, le formiate d'ammoniaque $C^2H^2O^4AzH^3$ donnera :

$$C^2H^2O^4.AzH^3 - H^2O^2 = \underbrace{C^2H^3AzO^2}_{\text{Formamide.}}$$

et

$$C^2H^2O^4.AzH^3 - 2\,H^2O^2 = \underbrace{C^2AzH.}_{\text{Nitrile formique ou acide cyanhydrique.}}$$

Formation des amides primaires. — Ces amides se forment :

1° Par l'action de la chaleur sur le sel ammoniacal correspondant, soumis à la distillation sèche (M. Dumas); il se sépare une molécule d'eau et il reste un amide :

$$\underbrace{C^4H^4O^4.AzH^3}_{\text{Acétate d'ammoniaque}} - H^2O^2 = \underbrace{C^4H^5AzO^2}_{\text{Acétamide}}.$$

2° Par l'action de l'ammoniaque sur le chlorure acide (Liebig et Wœhler); il se forme alors du chlorhydrate d'ammoniaque :

$$C^4H^3ClO^2 + 2\,AzH^3 = C^4H^5AzO^2 + AzH^3HCl.$$

3° Par action de l'ammoniaque sur l'acide anhydre (Gerhardt); il se forme en même temps qu'un amide un sel ammoniacal de l'acide :

$$\text{Éq. } (C^4H^3O^3)^2 + 2\,AzH^3 = C^4H^5AzO^2 + C^4H^4O^4.AzH^3,$$

ou,

$$C^4H^2O^2(C^4H^4O^4) + 2\,AzH^3 = C^4H^5AzO^2 + C^4H^4O^4.AzH^3.$$

$$\text{At....}\ \underbrace{\begin{matrix} CO - O - CO \\ | \qquad\quad | \\ CH^3 \qquad CH^3 \end{matrix}}_{\text{Anhydride acetique.}} + 2\,AzH^3 = Az\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ C^2H^3O \end{matrix}\right. + C^2H^7AzO^2.$$

4° Par action de l'ammoniaque sur un éther composé, c'est-à-dire sur un éther à acide organique. L'éther étant formé par la combinaison de l'acide organique avec l'alcool moins H^2O^2, au moment où l'éther se décompose sous l'influence de l'ammoniaque, l'alcool est régénéré; il reste donc un sel ammoniacal, moins H^2O^2. Mais cette réaction est tantôt facile, c'est-à-dire s'effectue immédiatement à la température ordinaire, tantôt difficile, c'est-à-dire exige l'emploi de la chaleur :

$$\underbrace{C^4H^4(C^4H^4O^4)}_{\text{Éther éthylacétique.}} + AzH^3 = C^4H^4(H^2O^2) + C^4H^5AzO^2.$$

$$\underbrace{C^4H^4(C^6H^6O^4)}_{\text{Éther éthylpropionique.}} + AzH^3 = C^4H^4(H^2O^2) + \underbrace{C^6H^7AzO^2}_{\text{Propionamide.}}.$$

C'est là un excellent procédé pour préparer l'oxamide.

5° Par action à chaud du sulfocyanate de potasse sur un acide organique libre (M. Leets), ou par action du même sel en présence d'acide sulfurique, ce qui transforme tout l'acide organique en amide (M. Hemilian).

Exemple :

$$2\,C^4H^4O^4 + C^2AzKS^2 = C^4H^5AzO^2 + C^4H^3KO^4 + C^2O^2S^2$$
$$2\,C^4H^4O^4 + 2\,C^2AzKS^2 + S^2H^2O^8 = 2\,C^4H^5AzO^2 + S^2K^2O^8 + 2\,C^2O^2S^2.$$

6° Le meilleur mode de préparation des amides des acides gras, le plus avantageux, consiste, d'après W. Hoffmann, à distiller les sels ammoniacaux, mais seulement après leur avoir fait subir, sous pression, une température de 230 degrés environ.

Les tubes renferment alors, en même temps qu'une solution de sel ammoniacal, une quantité considérable de l'amide correspondant. Pour les homologues inférieurs on purifie l'amide par distillation et le rendement est de 80 à 85 pour 100; pour les amides des acides supérieurs, on les débarrasse par lavage à l'eau du sel ammoniacal (Hofmann, *Ber. der deut. Chem. Gesell.*, t. XV, p. 977; *Bull. chim.*, t. XXXVIII, p. 399).

Réactions fondamentales des amides primaires. — Ces amides (de même que les nitriles) en vertu même de leur mode de formation, reproduisent dans certaines conditions leurs générateurs, c'est-à-dire l'acide et l'ammoniaque (Dumas).

Ces conditions sont les suivantes :

1° Sous l'influence prolongée de l'eau, surtout vers 150 degrés, les amides absorbent une molécule d'eau et se transforment en sels ammoniacaux. A froid, cette reproduction est en général très lente et difficile; c'est l'à une analogie avec les éthers :

$$\underbrace{C^4H^5AzO^2}_{\text{Acétamide.}} + H^2O^2 = \underbrace{C^4H^4O^4AzH^3}_{\text{Acétate d'ammoniaque.}}.$$

2° Sous l'influence d'un acide énergique, avec le concours de l'eau à 110 degrés et même au-dessous, la même fixation d'eau se produit :

$$C^4H^3Az + HCl + 2H^2O^2 = C^4H^4O^4 + AzH^4Cl.$$

Dans ces conditions il se forme un sel de l'acide ajouté, et l'acide qui entrait dans la constitution de l'amide reste libre. C'est ainsi que l'acétamide chauffé avec l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique donne du chlorhydrate ou du sulfate d'ammoniaque et de l'acide acétique.

3° Sous l'influence d'une base énergique, avec le concours de l'eau à 110 degrés et même au-dessous :

$$C^4H^3Az + KHO^2 + H^2O^2 = C^4H^3KO^4 + AzH^3.$$

Dans ce cas, contrairement à ce qui se passe dans l'action d'un acide sur un amide, c'est l'ammoniaque qui devient libre.

Ces trois méthodes d'hydratation sont générales dans la décomposition des amides véritables.

4° L'acide nitreux agissant sur un amide, décompose les éléments de l'ammoniaque, c'est-à-dire que la réaction se passe comme s'il y avait formation d'un

nitrite et décomposition de ce nitrite ammoniacal d'où résulte de l'azote et de l'eau. L'acide de l'amide est régénéré en fixant une molécule d'eau (Piria) :

$$C^4H^5AzO^2 + AzO^4H = C^4H^4O^4 + Az^2 + H^2O^2$$
$$C^8H^9AzO^2 + AzO^4H = C^8H^8O^4 + Az^2 + H^2O^2.$$

5° L'acide iodhydrique réduit les amides ; il régénère à la fois l'ammoniaque et le carbure correspondant à l'acide (M. Berthelot) :

$$C^4H^5AzO^2 + 3H^2 = \underbrace{C^4H^6}_{\text{Hydrure d'éthylène.}} + AzH^3 + H^2O^2.$$

Un nitrile se conduirait de même :

$$\underbrace{C^8H^7Az}_{\text{Butyronitrile.}} + 3H^2 = \underbrace{C^8H^{10}}_{\text{Hydrure de butylène.}} + AzH^3.$$

6° Les amides se combinent aux acides en donnant des combinaisons peu stables. Ils s'unissent de même aux oxydes métalliques (M. Berthelot). Cette double propriété semble prendre son origine dans le mode même de formation des amides.

A ces propriétés ajoutons les suivantes :

7° *Action du brome en solution alcaline.* — Cette action a été étudiée par Hofmann (*Ber. der deut. Chem. Gesell.*, t. XV, p. 407 à 416, et *Bull. chim.*, t. XXXVIII, p. 193) qui a fait agir le brome sur l'acétamide : il y a dans ce cas élévation de température sans production d'acide bromhydrique. Il y a, d'après Hofmann, formation d'un produit d'addition, très instable, qui, par exposition à l'air, se détruit en perdant du brome. Mais, si l'on ajoute de la potasse à une molécule de brome et deux molécules d'acétamide, on obtient de la méthylacéthylurée : avec une seule molécule d'acétamide il se forme de l'acétobromamide, c'est-à-dire que Br est substitué à H dans le groupement AzH^2, soit :

Éq.... $C^4H^3O^2.AzHBr$
At.... $C^2H^3O.AzHBr$.

Ce bromamide peut en présence de potasse être transformé par le brome en acétodibromanide (voy. *loc. cit.* et à la description de ces corps ; voy. aussi Hofmann, *Deut. Chem. Gesell.*, t. XIV, p. 2725, et *Bull. chim.*, t. XXXVII, p. 500).

8° *Action du chlore sur les amides.* — Cette action a été étudiée par Steiner (*Deut. Chem. Gesell.*, t. XV, p. 1606).

Le chlore agit sur les amides comme il agit en général sur les composés organiques spéciaux, générateurs des amides mis en expérience. On peut donc

prévoir dans certains cas le remplacement de H ou de plusieurs H du résidu acide par Cl ou plusieurs Cl ; mais le groupement amidogène AzH^2 peut abandonner également un H qui est remplacé par un Cl. Ainsi le trichloracétamide, par action de l'eau de chlore ajoutée en plusieurs fois, ou mieux resaturée plusieurs fois, jusqu'à maintien de la teinte jaune, donne le composé : éq. $C^4Cl^3O^2AzHCl$, nommé primitivement par Cloëz *acide chloracétamique* et dont le vrai nom doit être *trichloracéto-chloramide* ou *chloramide-trichloracétique*.

Cette réaction est applicable à d'autres amides. De plus, en remplaçant le chlore par le brome, on obtiendra des produits bromés analogues aux produits chlorés.

9° *Transformation des amides en bases.* — *a.* D'après O. Wallach (*Deut. Chem. Gesell.*, t. XV, p. 208 ; *Bull. chim.*, t. XXXVIII, p. 209), l'acide chlorhydrique sec transforme l'acétamide en une base, l'acédiamine ou acétamidine :

$$\text{At.... } CH^3CH \begin{cases} AzH \\ AzH^2. \end{cases}$$

Ce chimiste admet que cette réaction particulière est susceptible d'être appliquée, d'une façon générale, aux alcalamides dérivés d'amines aromatiques ; mais, avec les différents alcalamides, il est nécessaire, pour obtenir la production des différentes bases, de faire varier la température à laquelle on effectue la réaction.

b. D'après Hofmann (*Ber. der. deut. Chem. Gesell.*, t. XV, p. 762 à 775 ; *Bull. chim.*, t. XXXVIII, p. 281), la transformation des amides de la série grasse en amines primaires s'effectue par action de la potasse et du brome sur l'amide. A de la potasse à 10 pour 100, on ajoute l'amide et du brome, molécules égales, jusqu'à dissolution. En partant du bromamide ainsi formé et en dissolution, Hofmann ajoute 3 molécules de potasse, solution à 30 pour 100 environ ; on laisse tomber peu à peu la potasse dans la solution jaune, maintenue à 60-70 degrés. En dix ou quinze minutes la solution est décolorée, et ne contient plus de bromamide ; en chauffant on chasse l'amine en dissolution. On recueille cette base dans une solution chlorhydrique étendue, on fait cristalliser et l'on reprend par l'alcool. La base formée est exempte d'amine secondaire ou tertiaire.

Il y a formation de produits secondaires, tels qu'ammoniaque, acide acétique, bromoforme, isonitrile, tétrabromure de carbone, dibromamine. Ce procédé a été appliqué à différents amides et a donné de l'éthylamine avec le propionamide, puis avec les autres amides de l'isopropylamine, isobutylamine, hexylamine, octylamine, nonylamine, septdécylamine.

2° AMIDES SECONDAIRES.

Les amides secondaires sont formés par la combinaison de deux équivalents d'acides monoatomiques avec l'ammoniaque. Les deux acides générateurs peuvent

être identiques ou différents; ils sont combinés à un équivalent d'ammoniaque avec élimination de 2,3, ou $4H^2O^2$.

Les formules générales des amides secondaires deviennent :

Amides secondaires de la deuxième espèce : $AzH^3+A+A'-2H^2O^2$.

Amides secondaires de la troisième espèce : $AzH^3+A+A'-3H^2O^2$, à la fois amides et nitriles.

Amides secondaires de la quatrième espèce : $AzH^3+A+A'-4H^2O^2$. Ces derniers amides sont des nitriles doubles,

A étant le même acide que A' ou un acide différent comme il a été dit.

Parmi ces amides les *amides secondaires proprement dits* sont :

$$AzH^3 + A + A' - 2H^2O^2.$$

Formation des amides secondaires proprement dits. — On les obtient :

1° Par réaction des chlorures acides sur les amides primaires (Gerhardt et Chiozza), exemple :

$$\text{Éq.....} \quad \underbrace{C^4H^5AzO^2}_{\text{Acétamide.}} + C^4H^3ClO^2 = HCl + \underbrace{C^8H^7AzO^4}_{\text{Diacétamide.}}.$$

$$\text{At.....} \quad Az\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ CH^3CO \end{matrix}\right. + C^2H^3ClO = HCl + \underbrace{Az\left\{\begin{matrix} H \\ CH^3CO \\ CH^3CO. \end{matrix}\right.}_{\text{Diacétamide.}}$$

2° Par action de l'acide chlorhydrique sur les amides primaires en faisant intervenir la chaleur.

Prenons encore comme exemple l'acétamide :

$$2(C^4H^5AzO^2) + HCl = AzH^4Cl + C^8H^7AzO^4.$$

Le diacétamide répondant à

$$C^4H^4O^4 + C^4H^4O^4 + AzH^3 - 2H^2O^2 = C^8H^7AzO^4,$$

constitue bien un amide secondaire de la deuxième espèce.

Propriétés fondamentales des amides secondaires de la deuxième espèce (amides secondaires proprement dits). — Ces amides sont manifestement acides; ils rougissent le papier de tournesol; sont facilement solubles dans l'ammoniaque; peuvent perdre un équivalent d'hydrogène auquel se substitue un métal, ce qui engendre un alcalamide tertiaire métallique composé qui se détruit sous l'influence d'un acide, lequel s'empare du métal et régénère l'amide.

3° AMIDES TERTIAIRES.

Les amides tertiaires dérivent de trois acides monobasiques, identiques ou différents. Parmi ces corps nous distinguons les amides de la troisième espèce, ou *amides tertiaires proprement dits*, dont la formule générale est :

$$AzH^3 + A + A' + A'' - 3H^2O^2.$$

Par déshydratation plus marquée on peut supposer

$$AzH^3 + A + A' + A'' - 4H^2O^2,$$

amide tertiaire de la quatrième espèce, corps à la fois amide et nitrile.

$$AzH^3 + A + A' + A'' - 5H^2O^2$$

serait un amide tertiaire de la cinquième espèce, corps une fois amide et deux fois nitrile.

$$AzH^3 + A + A' + A'' - 6H^2O^2$$

serait un amide tertiaire de la sixième espèce, corps trois fois nitrile.

4° AMIDES QUATERNAIRES.

Ces amides n'ont point été obtenus. De même qu'il existe des ammoniaques composées quaternaires dérivant du type hydrate d'oxyde d'ammonium, de même on a pu supposer théoriquement l'existence d'amides dérivant de l'hydrate d'oxyde d'ammonium.

Mais, si l'on fait dériver les amides uniquement de l'ammoniaque et qu'on les représente par les formules.

$$Az\begin{cases}H\\H\\R\end{cases} \qquad Az\begin{cases}H\\R'\\R\end{cases} \qquad Az\begin{cases}R''\\R'\\R,\end{cases}$$

les amides quaternaires ne peuvent exister. Il ne faut cependant jamais se hâter de conclure à l'impossibilité de certains corps. Quoi qu'il en soit, ces amides n'existent pas, la formule générale d'un amide de ce quatrième genre serait

$$AzH^4O + A + A' + A'' + A''' - 4H^2O^2.$$

On peut supposer

$$A = A' = A'' = A''',$$

soit le tétracétamide : ce composé serait :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ C^4H^3O^2 \\ C^4H^3O^2 \\ C^4H^3O^2 \end{matrix}\right\} AzOHO.$$

Cette formule répond à la combinaison d'un équivalent d'acide acétique avec le triacétamide :

$$(C^4H^3O^2)^3Az + C^4H^4O^4 = (C^4H^3O^2)^4AzO.HO.$$

Ces amides donneraient, par perte de 1, 2, 3, 4 molécules d'eau en plus, des amides nitriles, exemple :

$$AzH^4O + A + A' + A'' + A''' - 5\,H^2O^2. \text{ Amide nitrile.}$$
$$AzH^4O + A + A' + A'' + A''' - 6\,H^2O^2. \text{ Amide 2 fois nitrile.}$$
$$AzH^4O + A + A' + A'' + A''' - 7\,H^2O^2. \text{ Amide 3 fois nitrile.}$$
$$AzH^4O + A + A' + A'' + A''' - 8\,H^2O^2. \text{ Corps 4 fois nitrile.}$$

PREMIER ORDRE DES NITRILES : NITRILES DÉRIVÉS DES ACIDES MONOBASIQUES SIMPLES

Les acides monobasiques ne donnent qu'un sel ammoniacal. Ces nitriles sont forcément monoammoniacaux :

$$A + AzH^3 - 2\,H^2O^2 = \text{nitrile}.$$

On distingue les nitriles en primaires, secondaires et tertiaires.

NITRILES PRIMAIRES.

Ces nitriles sont les plus simples; exemple :

$$C^4H^4O^4.AzH^3 - 2\,H^2O^2 = \underbrace{C^4H^3Az}_{\text{Nitrile acétique ou acétonitrile}}.$$

De même en partant de l'acétamide :

$$C^4H^5AzO^2 - H^2O^2 = C^4H^3Az.$$

Formation et préparation. — La formation ou la préparation des nitriles s'effectue :

1° En déshydratant l'amide correspondant soit par l'acide phosphorique anhydre, soit même par la baryte (MM. Dumas, Malagutti et Le Blanc).

La chaleur suffit pour changer en nitriles un certain nombre d'amides et de sels ammoniacaux, ce qui revient à dire que tantôt la déshydratation s'obtient

directement, tantôt seulement en présence d'un agent avide d'eau, comme la baryte, l'acide phosphorique anhydre, le perchlorure et le persulfure de phosphore.

Par action de la chaleur sur le benzoate d'ammoniaque sec, M. Fehling a obtenu le benzonitrile :

$$\underbrace{C^{14}H^6O^4.AzH^3}_{\text{Benzoate d'ammoniaque.}} = 2\,H^2O^2 + \underbrace{C^{14}H^5Az.}_{\text{Benzo-nitrile.}}$$

On arrive au même corps en déshydratant le benzamide par l'acide phosphorique anhydre, ou par action du chlorure benzoïque sur ce même benzamide :

$$C^{14}H^7AzO^2 = H^2O^2 + C^{14}H^5Az,$$

$$C^{14}H^7AzO^2 + C^{14}H^5ClO^2 = C^{14}H^6O^4 + HCl + C^{14}H^5Az.$$

2° En formant l'éther cyanhydrique de l'alcool inférieur ; l'éther méthylcyanhydrique, par exemple, est un corps identique avec l'acétonitrile :

$$C^2H^2(C^2HAz) = C^4H^3Az.$$

Pour préparer ces éthers on opère comme il suit :

a. On traite une solution alcoolique de cyanure de potassium par un éther chlorhydrique ; il se produit alors du chlorure de potassium et un éther cyanhydrique :

$$\underbrace{C^4H^4HCl}_{\text{Éther éthyl-chlorhydrique.}} + \underbrace{C^2Az.K}_{\text{Cyanure de potasse.}} = KCl + \underbrace{C^6H^5Az.}_{\text{Nitrile propionique.}}$$

C'est là un procédé général.

b. On distille les sels alcalins d'un éther acide avec le cyanure de potassium, ce qui donne un éther cyanhydrique et un sulfate alcalin :

$$\underbrace{C^4H^4.S^2O^6.KHO^2}_{\text{Ethylsulfate de potasse.}} + \underbrace{K.C^2Az}_{\text{Cyanure de potasse.}} = C^4H^4.C^2AzH + S^2O^6K^2O^2.$$

$$\underbrace{C^{12}H^5.S^2O^6K}_{\text{Phénylsulfate de potasse.}} + \underbrace{KC^2Az}_{\text{Cyanure de potasse.}} = K^2S^2O^6 + \underbrace{C^{12}H^5.C^2Az.}_{\text{Benzonitrile.}}$$

Les nitriles étant identiques avec les éthers cyanhydriques, on aura donc deux noms pour chacun d'eux ; C^6H^5Az est désigné sous le nom d'éther cyanhydrique ou de propionitrile.

3° La chaleur, en détruisant certains corps organiques azotés, détermine parfois la production de nitriles. L'huile animale de Dippel en contient toute une série (Weidel et Ciamician) dérivés des acides gras. Il en est de même des produits de distillation des vinasses de la betterave (M. Vincent).

RÉACTIONS GÉNÉRALES DES NITRILES.

Les réactions principales de nitriles sont réciproques de leur mode de formation.

1° Par fixation d'eau en présence des acides ou des alcalis, de même que les amides, ils reproduisent l'ammoniaque et l'acide desquels ils dérivent :

$$C^4H^3Az + HCl + 2H^2O^2 = C^4H^4O^4 + AzH^4Cl$$
$$C^4H^3Az + KHO^2 + H^2O^2 = C^6H^3KO^4 + AzH^3.$$

2° L'acide iodhydrique, à haute température, les réduit en régénérant l'ammoniaque et le carbure saturé générateur de l'acide (M. Berthelot) :

$$C^6H^5Az + 3H^2 = C^6H^8 + AzH^3.$$

3° Les nitriles présentent le caractère de *composés incomplets*. C'est à ce titre qu'ils régénèrent, par hydratation, les amides et les sels ammoniacaux; mais ils peuvent fixer tout aussi bien différents corps simples ou composés, des acides, des oxydes métalliques.

Ainsi le nitrile C^4H^3Az par addition donne :

Hydrate ou amide normal.................	$C^4H^3Az(H^2O^2)$
Sulfhydrate.....	$C^4H^3Az(H^2S^2)$
Chlorhydrate............................	$C^4H^3Az(HCl)$
Bromure.................................	$C^4H^3Az(Br^2)$
Nitrile ammoniacal......................	$C^3H^3Az(AzH^3)$
Alcali..................................	$C^4H^3Az(H^2)(H^2)$.

NITRILES SECONDAIRES.

Ces nitriles, de même que les nitriles tertiaires, sont faciles à concevoir en théorie, mais sont peu connus.

La formule générale des nitriles secondaires serait :

$$AzH^3 + A + A' - 4H^2O^2.$$

On aurait un amide nitrile en vertu de la formule générale suivante :

$$AzH^3 + A + A' - 3H^2O^2.$$

NITRILES TERTIAIRES.

La formule générale est :

$$AzH^3 + A + A' + A'' - 6H^2O^2.$$

On conçoit l'existence de composés à la fois amides et nitriles par une moindre déshydratation.

En *notation atomique*, les nitriles étant les cyanures des radicaux alcooliques, on la représenterait par R—Cy ou R C≡Az; le nitrile acétique ou cyanure de méthyle s'écrit alors CH^3—C≡Az.

AMIDES DES ACIDES MONOBASIQUES EXAMINÉS AU POINT DE VUE DE LA THÉORIE ATOMIQUE.

En théorie atomique, au lieu de considérer l'acide monobasique et l'ammoniaque et de dire qu'un amide est un sel ammoniacal moins de l'eau, on suppose des radicaux hypothétiques; on arrive de même à expliquer la constitution des amides dérivés des acides monobasiques. Il suffit dans ce cas de supposer qu'un monamide primaire résulte de la substitution d'un résidu d'acide, ce résidu étant monovalent, à un atome d'hydrogène de l'ammoniaque. Si deux résidus d'acides remplacent deux atomes d'hydrogène dans l'ammoniaque, on a un amide secondaire, et, si trois résidus d'acides remplacent les trois atomes d'hydrogène de l'ammoniaque, on a un amide tertiaire.

En considérant ainsi les amides, on est conduit à les définir comme il suit : Les amides sont aux acides ce que les ammoniaques composées sont aux alcools.

La différence entre les amides et les amines est donc la présence dans l'ammoniaque d'un résidu d'acide ou d'un résidu d'alcool.

Les amides dérivant des acides monobasiques appartiennent donc aux types suivants :

$$Az\left\{\begin{array}{l}H\\R^1\\H\end{array}\right. \qquad Az\left\{\begin{array}{l}H\\R^2\\R^1\end{array}\right. \qquad Az\left\{\begin{array}{l}R^3\\R^2\\R^1\end{array}\right.$$

Amide primaire. Amide secondaire. Amide tertiaire.

On pourrait supposer dans AzH^3 deux atomes d'hydrogène remplacés par un seul radical d'acide, ce radical étant bivalent. Mais ce fait ne se rencontre que pour les acides dont l'atomicité est supérieure à un. Les amides de cette constitution

$$Az\left\{\begin{array}{l}H\\R''\end{array}\right.$$

sont qualifiés *imides*. L'étude en sera faite dans un chapitre spécial et leur place n'est point avec les amides dérivés des acides monobasiques. Cependant il n'est point inutile de parler ici des imides, car le radical R'' bivalent est comparable à deux radicaux monovalents R+R' et l'on peut rapprocher les deux amides

$$Az\left\{\begin{array}{l}H\\R''\end{array}\right. \quad \text{et} \quad Az\left\{\begin{array}{l}H\\R\\R',\end{array}\right.$$

R'' pouvant égaler R+R'.

Mais les mêmes considérations permettent de rapprocher des nitriles les amides formés par substitution de trois radicaux d'acides monovalents aux trois H de l'ammoniaque. En effet, soit :

$$Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. \quad \text{donnant} \quad Az\left\{\begin{matrix}R'\\R''\\R'''.\end{matrix}\right.$$

$$\text{Si} \quad R' = R'' = R''' = R, \quad \text{on a} \quad Az\left\{\begin{matrix}R\\R\\R\end{matrix}\right. = AzR^3.$$

Or, en supposant un radical trivalent R''', il se conduit vis-à-vis de l'azote comme R^3 et donne $Az \equiv R'''$, c'est-à-dire un nitrile. Les nitriles sont donc à rapprocher des amides tertiaires.

Les acides monobasiques ne peuvent être envisagés que comme contenant un seul OH uni à un radical monoatomique. Ces acides ne peuvent, comme conséquence, perdre qu'une seule fois OH et ne peuvent donner qu'un seul résidu toujours monoatomique.

On aura donc pour les amides dérivés des acides monoatomiques :

$$\underbrace{Az\begin{matrix}\diagup R\\ - H\\ \diagdown H\end{matrix}}_{\text{Amide primaire.}} \qquad \underbrace{Az\begin{matrix}\diagup R\\ - R'\\ \diagdown H\end{matrix}}_{\text{Amide secondaire.}} \qquad \underbrace{Az\begin{matrix}\diagup R\\ - R'\\ \diagdown R''\end{matrix}}_{\text{Amide tertiaire.}}$$

ou en supposant $R = R' = R''$

$$\underbrace{Az\begin{matrix}\diagup R\\ - H\\ \diagdown H\end{matrix}}_{\text{Amide primaire.}} \qquad \underbrace{Az\begin{matrix}\diagup R\\ - R\\ \diagdown H\end{matrix}}_{\text{Amide secondaire.}} \qquad \underbrace{Az\begin{matrix}\diagup R\\ - R\\ \diagdown R\end{matrix}}_{\text{Amide tertiaire.}}$$

En fait, les amides tertiaires sont peu connus.

Mais les considérations théoriques ne sauraient s'arrêter là : en admettant la pentatomicité de l'azote, on doit supposer l'existence de composés répondant à la combinaison de cinq éléments monovalents avec l'azote; c'est du reste ce qu'on constate dans l'étude des amines.

Les composés seraient en tous points comparables aux amines quaternaires qui n'existent qu'en combinaison; cependant on n'a point obtenu de composés de ce genre. On arrive donc à supposer que l'azote, capable de fixer quatre radicaux alcooliques pour donner des ammoniums quaternaires, ne serait pas susceptible de se combiner à plus de trois radicaux acides monovalents. Ces résultats pratiques ont fait admettre aux atomistes que les amides ne dérivent ni de l'azote lui-même, ni de l'ammonium, mais uniquement de l'ammoniaque. Cette conclusion, prise avec une rigueur absolue, entraîne comme conséquence la non-existence possible des amides quaternaires, et en réalité on ne connaît point d'amides quaternaires.

DEUXIÈME ORDRE DES AMIDES PROPREMENT DITS : AMIDES DÉRIVÉS DES ACIDES BIBASIQUES SIMPLES

La théorie des amides des acides bibasiques à fonction simple est une conséquence de celle des amides dérivés des acides monobasiques, attendu que tout acide bibasique peut être regardé comme représentant deux équivalents d'acide monobasique intimement unis. A ce titre, il engendre deux séries d'amides, savoir : les amides biammoniacaux et les amides monoammoniacaux. Divisons ces amides en deux sections.

PREMIÈRE SECTION. — AMIDES BIAMMONIACAUX.

Ces composés, appelés aussi diamides, sont comparables aux amides des acides monobasiques, dont on doublerait la formule; ce sont également des corps neutres et nous les partagerons pareillement en amides primaires, secondaires, tertiaires, suivant le nombre des molécules combinées; chacun des deux groupes se subdivisera en espèces suivant le nombre des molécules d'eau éliminées.

AMIDES BIAMMONIACAUX PRIMAIRES OU DIAMIDES PRIMAIRES.

Ces corps, dérivant d'acides bibasiques, combinés à l'ammoniaque pour former des sels neutres, résultent desdits sels par élimination de deux molécules d'eau.

Leur formule générale serait, en représentant par B un acide bibasique :

$$B + 2AzH^3 - 2H^2O^2.$$

Formation et préparation. — On forme ou on prépare ces amides par les procédés suivants :

1° On déshydrate par la chaleur les sels ammoniacaux des acides bibasiques (M. Dumas). Ainsi a été préparé l'oxamide par action de la chaleur sur l'oxalate neutre d'ammoniaque :

$$C^4H^2O^8.2AzH^3 - 2H^2O^2 = C^4H^4Az^2O^4.$$

L'oxamide est un amide normal du deuxième ordre et de la deuxième espèce, car il répond à la formule générale :

$$B + 2AzH^3 - 2H^2O^2.$$

Dans ce cas seulement, et encore avec PhO^5, mais sous l'influence de la chaleur, la déshydratation peut être poussée plus loin et l'on peut avoir :

$$B + 2AzH^3 - 4H^2O^2.$$

On obtiendrait ainsi un amide, lequel est le nitrile normal du deuxième ordre et de la quatrième espèce. Dans le cas de l'oxalate neutre d'ammoniaque en particulier, le corps formé est le cyanogène :

$$\underbrace{C^4H^2O^8.2AzH^3}_{\text{Oxal. neutre d'ammoniaque.}} - 4H^2O^2 = \underbrace{C^4Az^2}_{\text{Cyanogène.}}$$

2° En faisant réagir l'ammoniaque sur le chlorure d'un acide bibasique, par exemple sur le chlorure de l'acide succinique :

$$C^8H^4Cl^2O^4 + 4AzH^3 = 2(AzH^4Cl) + \underbrace{C^8H^8Az^2O^4}_{\text{Succinamide.}}$$

3° En faisant agir l'ammoniaque sur l'éther neutre d'un acide bibasique; par exemple en mettant en présence de l'ammoniaque et de l'éther oxalique neutre. En solution aqueuse l'alcool est régénéré et le sel ammoniacal se reforme moins $2H^2O^2$, qui se fixent sur le carbure pour reproduire deux équivalents d'alcool. La réaction ne serait pas la même par action d'une solution alcoolique d'ammoniaque sur un éther composé; nous aurons lieu d'y revenir.

L'action de la solution aqueuse d'ammoniaque sur l'éther oxalique avait été utilisée dès 1817, par Bauhof :

$$(C^4H^4)^2.C^4H^2O^8 + 2AzH^3 = 2C^4H^6O^2 + C^4H^4Az^2O^4.$$

4° Par action de l'ammoniaque sur les imides :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}Az}_{\text{Imide.}} + AzH^3 = \underbrace{\left.\begin{matrix}R''\\H^4\end{matrix}\right\}Az^2}_{\text{Amide.}}$$

Propriétés. — Les propriétés les plus importantes de ces amides sont les suivantes :

1° Ils peuvent fixer les éléments de l'eau. Ainsi l'oxamide régénère l'acide oxalique et l'ammoniaque :

$$\underbrace{C^4H^4Az^2O^4}_{\text{Oxamide.}} + 2H^2O^2 = \underbrace{C^4H^2O^8,2AzH^3}_{\text{Oxalate neutre d'ammoniaque.}}$$

Cette hydratation se produit sous l'influence des acides et des alcalis concentrés à l'ébullition.

2° Si cette action est incomplète, il en résulte un amide acide, acide amidé; ainsi l'oxamide en présence d'un équivalent de soude donne un sel de cet amide acide, l'oxamate de soude :

$$\underbrace{C^4H^4Az^2O^4}_{\text{Oxamide.}} + NaHO^2 = \underbrace{C^4H^2NaAzO^6}_{\text{Oxamate de soude.}} + AzH^3.$$

3° Une perte de $2\,H^2O^2$ les transformerait en nitriles identiques avec les éthers dicyanhydriques des glycols inférieurs de deux termes dans la série.

Cette déshydratation ne se fait pas directement, excepté pour l'oxamide, qui chauffé avec l'anhydride phosphorique donne du cyanogène.

Le nitrile oxalique ou cyanogène serait un nitrile normal du deuxième ordre, de la quatrième espèce :

$$B + 2\,AzH^3 - 4\,H^2O^2,$$

ou en partant de l'oxamide :

$$\underbrace{C^4H^4Az^2O^4}_{\text{Oxamide.}} - 2\,H^2O^2 = \underbrace{C^4Az^2}_{\text{Cyanogène.}}.$$

4° Certains de ces amides dégagent de l'ammoniaque à température élevée et se transforment en imide; ainsi le succinamide se transforme en imide succinique (nitrile acide), lequel peut être considéré comme un acide amidé de la deuxième espèce :

$$C^8H^8Az^2O^4 = AzH^3 + C^8H^5AzO^4$$
$$C^8H^5AzO^4 = C^8H^6O^8 + AzH^3 - 2\,H^2O^2,$$

ce qui en fait, comme il vient d'être dit, un acide amidé de la deuxième espèce en vertu de la formule générale :

$$B + AzH^3 - 2\,H^2O^2.$$

5° Certains de ces amides ont des propriétés basiques. On pourrait citer comme exemple l'urée, si l'on considère l'acide carbonique comme un acide bibasique.

En plus des amides biammoniacaux du deuxième ordre et de la deuxième espèce, dont la formule est $2\,AzH^3 + B - 2\,H^2O^2$, il existe des amides de la troisième espèce, lesquelles sont à la fois amide et nitrile, soit :

$$2\,AzH^3 + B - 3\,H^2O^2.$$

Enfin, quand il y a perte de $4\,H^2O^2$, on a des amides du deuxième ordre et de la quatrième espèce. Ces amides sont des nitriles, soit :

$$2\,AzH^3 + B - 4\,H^2O^2.$$

DIAMIDES SECONDAIRES.

Les diamides secondaires, ou amides secondaires biammoniacaux du deuxième ordre, résultent de la combinaison de deux équivalents d'acides bibasiques, ces deux acides pouvant être remplacés par deux équivalents du même acide, avec deux équivalents d'ammoniaque et élimination d'eau.

Leur formule générale est :

$$2AzH^3 + B + B' - 4H^2O^2,$$

et en supposant B identique avec B' :

$$2AzH^3 + 2B - 4H^2O^2.$$

On aura aussi des amides nitriles et des nitriles :

$$2AzH^3 + 2B - 6H^2O^2$$
$$2AzH^3 + 2B - 8H^2O^2.$$

Au lieu de supposer B' identique avec B, on peut le supposer remplacé par 2 équivalents d'acides monobasiques, soit A et A', et en supposant $A = A'$ on aura ainsi des amides intermédiaires :

$$2AzH^3 + B + 2A - 4H^2O^2.$$

DIAMIDES TERTIAIRES.

Les diamides tertiaires résultent de la combinaison de deux équivalents d'ammoniaque et de trois équivalents d'acide bibasique avec élimination d'eau.

Soit :

$$2AzH^3 + B + B' + B'' - 6H^2O^2.$$

Si $B = B' = B''$, on a :

$$2AzH^3 + 3B - 6H^2O^2.$$

On peut supposer de plus qu'un équivalent d'acide bibasique est remplacé par deux équivalents d'acide monobasique, d'où formation d'un diamide tertiaire intermédiaire :

$$2AzH^3 + 2B + 2A - 6H^2O^2.$$

Par perte d'un plus grand nombre de molécules d'eau on obtiendra des amides nitriles et des nitriles.

DEUXIÈME SECTION. — AMIDES MONOAMMONIACAUX.

Ces amides, à la fois amides et acides, sont des monoamides dérivés des acides bibasiques. Ils représentent les amides primaires dérivés d'un acide monobasique, qui seraient associés avec un deuxième équivalent d'acide monobasique contenant toutes ses propriétés. A ce titre, ils jouent eux-mêmes le rôle d'acides monobasiques. Ce sont des corps une fois acide et une fois amide. Ils sont qualifiés souvent d'acides amidés, ou parfois et plus exactement d'amides acides. Leur formule générale est :

$$B + AzH^3 - H^2O^2,$$

B étant un acide bibasique.

L'acide oxamique répond à cette formule :

$$\underbrace{C^4H^2O^8}_{\text{Acide oxalique.}} + AzH^3 - H^2O^2 = \underbrace{C^4H^3AzO^6}_{\text{Acide oxamique.}}.$$

Par élimination de $2\,H^2O^2$ il y a formation d'un acide amidé de la seconde espèce (nitrile acide, imide) dont la formule générale est :

$$B + AzH^3 - 2\,H^2O^2,$$

$$\underbrace{C^8H^6O^8}_{\text{Acide succinique.}} + AzH^3 - 2\,H^2O^2 = \underbrace{C^4H^5AzO^4}_{\text{Succinimide.}}.$$

L'étude de cette espèce de nitriles sera faite dans un paragraphe spécial.

Formation des amides monoammoniacaux. — Les amides monoammoniacaux des acides bibasiques simples qualifiés exactement amides acides et quelquefois acides amidés sont obtenus :

1° Par déshydratation du sel monoammoniacal d'un acide bibasique :

$$\underbrace{C^4H^2O^8AzH^3}_{\text{Oxalate acide d'ammoniaque.}} - H^2O^2 = \underbrace{C^4H^3AzO^6}_{\text{Acide oxamique.}}.$$

Cette réaction s'effectue en chauffant avec précaution vers 220 degrés l'oxalate acide d'ammoniaque (Balard).

2° Par hydratation des acides amidés de la seconde espèce (imides de nitriles acides), ce qui s'obtient en les faisant bouillir avec de l'eau, ou en chauffant à 100 degrés avec de l'ammoniaque alcoolique.

3° En traitant les amides biammoniacaux, ou diamides, par une quantité

d'alcali, moitié de celle nécessaire pour en amener la décomposition complète. L'alcali employé se combine alors à l'acide amidé formé et il se dégage un équivalent d'ammoniaque :

$$\underbrace{C^4H^4Az^2O^4}_{\text{Oxamide.}} + \underbrace{KHO^2}_{\text{Potasse.}} = \underbrace{C^4H^2KAzO^6}_{\text{Oxamate de potasse.}} + \underbrace{AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}}$$

4° En traitant les éthers de certains acides bibasiques par une solution aqueuse d'ammoniaque, on obtient un acide amidé en même temps qu'on régénère l'alcool qui constituait l'éther (Gerhardt).

Propriétés des amides acides. — Les propriétés les plus importantes de ces corps sont les suivantes :

1° Ils se conduisent comme des acides monobasiques et donnent des sels dont certains sont nettement définis et parfaitement cristallisables.

Substitués à H^2O^2 dans un alcool, ils forment des éthers : tel est l'*éther oxamique* ou *oxaméthane*, qu'on peut considérer comme formé, d'après la règle générale, par combinaison de l'alcool éthylique avec l'acide oxamique, combinaison qui s'effectue avec élimination d'une molécule d'eau :

$$\underbrace{C^4H^4.H^2O^2}_{\text{Alcool éthylique.}} + \underbrace{C^4H^3AzO^6}_{\text{Acide oxamique.}} - H^2O^2 = \underbrace{C^4H^4(C^4H^3AzO^6)}_{\text{Oxaméthane.}}.$$

Cet éther est obtenu directement en traitant par le gaz ammoniac sec, l'éther oxalique en solution dans l'alcool.

2° Ils peuvent perdre H^2O^2 sous l'influence des agents de déshydratation et se transformer ainsi, acide amidé de la deuxième espèce (nitrile acide, imide) :

$$\underbrace{C^8H^7AzO^6}_{\text{Acide succinamique.}} - H^2O^2 = \underbrace{C^8H^5AzO^4}_{\text{Succinimide.}}.$$

De même l'acide camphoramique combiné à l'ammoniaque, chauffé à 150-160 degrés, perd de l'ammoniaque et de l'eau en se transformant en camphorimide.

3° La réaction inverse de celle qui engendre un imide peut se produire, l'acide amidé pouvant fixer une molécule d'eau et régénérer ainsi le sel ammoniacal acide. Mais comme cette fixation d'eau est déterminée, soit par un acide, soit par un alcali, il se forme dans le premier cas un sel ammoniacal de l'acide employé avec mise en liberté de l'acide diatomique qui existait dans l'amide; dans le second, il y a production d'un sel alcalin et mise en liberté d'ammoniaque. C'est ainsi qu'avec l'acide oxamique et l'acide chlorhydrique il y aura production de chlorhydrate d'ammoniaque, tandis qu'avec l'acide oxamique et la potasse, on aura de l'oxalate de potasse et de l'ammoniaque.

4° L'acide azoteux agit sur cette classe d'amides comme il agit sur les amides du premier ordre; c'est une réaction sur laquelle on a insisté déjà.

Il se dégage de l'azote, il se forme de l'eau et l'acide bibasique reste libre :

$$\underbrace{C^4H^3AzO^6}_{\text{Acide oxamique.}} + \underbrace{AzO^4H}_{\text{Acide azoteux.}} = Az^2 + H^2O^2 + \underbrace{C^4H^2O^8}_{\text{Acide oxalique.}}.$$

ACIDES AMIDÉS SECONDAIRES.

On peut admettre l'existence de composés amidés acides résultant de la combinaison d'un équivalent d'acide bibasique avec un équivalent du sel monoammoniacal d'un acide bibasique, cette combinaison étant accompagnée d'une élimination d'eau.

La formule générale de ces acides amidés secondaires est :

$$AzH^3 + B + B' - 2H^2O^2,$$

et en supposant $B = B'$

$$AzH^3 + 2B - 2H^2O^2.$$

ACIDES AMIDÉS TERTIAIRES.

Il doit exister aussi des acides amidés tertiaires résultant de la combinaison d'un équivalent d'ammoniaque avec trois équivalents d'acide bibasique, cette combinaison étant accompagnée d'une élimination d'eau.

La formule générale de ces acides amidés tertiaires est :

$$AzH^3 + B + B' + B'' - 3H^2O^2,$$

et en supposant $B = B' = B''$:

$$AzH^3 + 3B - 3H^2O^2.$$

DEUXIÈME ORDRE DES NITRILES : NITRILES DÉRIVÉS DES ACIDES BIBASIQUES SIMPLES

La théorie de ces nitriles est en tous points comparable à celle des nitriles des acides monobasiques, mais les acides bibasiques fonctionnant comme deux équivalents d'acide monobasique réunis, on aura deux sections de nitriles, les uns biammoniacaux, les autres monoammoniacaux.

PREMIÈRE SECTION. — NITRILES BIAMMONIACAUX.

La formule générale de ces nitriles est :

$$B + 2AzH^3 - 4H^2O^2.$$

Exemple :

$$\underbrace{C^4H^2O^8}_{\text{Acide oxalique.}} + 2AzH^3 - 4H^2O^2 = \underbrace{C^4Az^2}_{\text{Nitrile oxalique. ou cyanogène.}}$$

$$\underbrace{C^8H^6O^8,2AzH^3}_{\text{Succinate d'ammoniaque.}} - 4H^2O^2 = \underbrace{C^8H^4Az^2}_{\text{Nitrile succinique.}}.$$

$C^8H^4Az^2$ est identique avec $C^4H^2(C^2AzH)(C^2AzH)$, c'est-à-dire avec l'éther dicyanhydrique du glycol.

Les modes de formation et les dédoublements de ces nitriles ne diffèrent pas en principe de ceux des nitriles dérivés des acides monobasiques.

DEUXIÈME SECTION. — NITRILES MONOAMMONIACAUX.

Leur formule générale est :

$$B + AzH^3 - 2H^2O^2.$$

Ces corps possédant une fonction acide sont dits aussi *acides nitrilés, nitriles acides*. En y supposant le radical AzH'', c'est-à-dire l'imidogène, on les désigne encore sous le nom d'*imides* ou d'*acides imidés*.

Le succinate monoammoniacal donne par perte de $2H^2O^2$ un imide, le succinimide $C^8H^5AzO^4$.

On peut écrire $C^8H^5AzO^4$ comme il suit :

$$C^8H^5AzO^4 = \left.\begin{matrix} C^8H^4O^4 \\ H \end{matrix}\right\} Az.$$

Or, $C^8H^4O^4$ étant bivalent et remplaçant deux équivalents d'hydrogène de l'ammoniaque, la formule répond au type général $\left.\begin{matrix} R'' \\ H \end{matrix}\right\} Az$, caractéristique des imides.

$\left.\begin{matrix} C^8H^4O^4 \\ H \end{matrix}\right\} Az$, nitrile acide, est donc l'imide succinique.

Formation. — Les imides se forment :

1° Dans la décomposition par la chaleur de certains amides biammoniacaux; ainsi, le succinamide perd de l'ammoniaque et donne le succinimide :

$$\underbrace{C^8H^8Az^2O^4}_{\text{Succinamide.}} = AzH^3 + \underbrace{C^8H^5AzO^4}_{\text{Succinimide.}}.$$

2° En déshydratant les amides monoammoniacaux du deuxième ordre, c'est-à-dire les amides acides, dits acides amidés, tels que l'acide oxamique ou l'acide succinamique;

3° En faisant agir l'ammoniaque sur un acide bibasique anhydre; exemple, en traitant l'acide succinique anhydre par l'ammoniaque :

$$\underbrace{C^8H^4O^6}_{\text{Ac. succ. anhydre.}} + AzH^3 = H^2O^2 + \underbrace{C^8H^5AzO^4}_{\text{Succinimide.}}.$$

Cette question est susceptible de plus amples développements; on les trouvera au paragraphe spécial où l'on traitera des imides.

Propriétés. — Remarquons ici simplement ce qui suit :

1° Les imides contiennent encore un équivalent ou un atome d'hydrogène remplaçable par des radicaux acides ou alcooliques.

2° En absorbant l'eau, les imides régénèrent le sel acide ammoniacal, absolument comme les acides amides de la première espèce, mais les imides fixent 2 H^2O^2 :

$$C^8H^5AzO^4 + 2\,H^2O^2 = C^8H^6O^8.AzH^3.$$

3° Par fixation d'ammoniaque, il y a formation de diamides.

(Voyez les développements à la question : *Imides.*)

AMIDES DES ACIDES DIATOMIQUES ET BIBASIQUES AU POINT DE VUE DE LA THÉORIE ATOMIQUE.

On peut considérer à un autre point de vue la théorie des amides dérivés des acides diatomiques et bibasiques et admettre que les acides diatomiques et bibasiques peuvent remplacer chacun de leurs oxhydryles par un groupe amidogène AzH^2. Les amides ainsi obtenus seront des diamides. Leurs réactions seront en tous points comparables à celles des amides dérivés des acides monobasiques, mais se répétant deux fois.

Mais les deux oxhydryles peuvent être remplacés par un seul groupe AzH diatomique, groupe imidogène. Il y a, dans ce cas, formation des corps que l'on nomme imides.

Un acide diatomique et bibasique peut, en perdant OH, laisser un résidu qui, substitué à H, donnera un monamide primaire. Un résidu substitué à H^2 et à H^3 donnera des monamides secondaires et tertiaires.

MONAMIDES.

Étant donné un amide bibasique, les deux atomes d'hydrogène typique sont doués des mêmes propriétés, tous deux sont également acides; si l'hydrogène d'un des deux oxhydryles est éliminé, l'autre groupe OH conserve ses propriétés acides. Ces deux OH étant identiques, il en résulte que la substitution de AzH^2

à l'un ou à l'autre de ces OH, ne donnera naissance qu'à une seule série de monamides. Les corps formés seront identiques, tandis que dans le cas des amides diatomiques monobasiques, il y a, par le fait de la différence que présentent les deux oxhydryles, formation de deux composés amidés isomères et non identiques. Tels sont la glycollammine et le glycollamide

Dans le cas des acides diatomiques et dibasiques, on aura donc une seule série de composés amides monosubstitués.

Préparation. — 1° On distille avec précaution un sel ammoniacal acide :

$$\underbrace{\begin{matrix}CO-OAzH^4\\|\\CO.OH\end{matrix}}_{\text{Oxalate acide d'ammonium.}} = H^2O + \underbrace{\begin{matrix}CO-AzH^2\\|\\CO.OH.\end{matrix}}_{\text{Acide oxamique.}}$$

$$\begin{matrix}CO.OH\\|\\CO.AzH^2\end{matrix} \text{ et } \begin{matrix}CO.AzH^2\\|\\CO.OH\end{matrix} \text{ sont évidemment identiques.}$$

2° On décompose les diamides par une quantité d'alcali fixe qui est moindre que la moitié de la quantité d'alcali qui décomposerait complètement le diamide :

$$\underbrace{\begin{matrix}CO,AzH^2\\|\\CO,AzH^2\end{matrix}}_{\text{Oxamide.}} + KOH = AzH^3 + \underbrace{\begin{matrix}CO,OK\\|\\CO,AzH^2.\end{matrix}}_{\text{Oxamate de potassium.}}$$

3° On fait bouillir un amide avec de l'eau :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}CO\\|\\C^2H^4\\|\\CO\end{matrix}\right\rangle AzAg}_{\text{Succinimide argentique.}} + H^2O = \underbrace{\begin{matrix}CO,OAg\\|\\C^2H^4\\|\\CO,AzH^2.\end{matrix}}_{\text{Succinamate d'argent.}}$$

Propriétés. — Les plus importantes sont les suivantes :

1° Ces composés amidés sont doués de propriétés acides. Ces propriétés acides les ont fait désigner par le nom de l'acide dont ils dérivent en terminant ce nom par la désinence *amique*. C'est ainsi que l'acide succinique donne de l'acide succinamique, l'acide oxalique de l'acide oxamique, etc.

Ces amides acides sont nommés aussi acides amidés. Les plus importants sont les acides oxamique et succinamique. De ces amides acides, les atomistes rapprochent l'acide carbamique, car ils considèrent l'acide carbonique at. $CO<^{OH}_{OH}$ comme un acide bibasique; tandis que d'autres en font un acide diatomique, mais simplement un acide monobasique (voy. *Acide carbonique*, au chapitre des *Amides des acides alcools*, seconde partie).

2° Par fixation d'une molécule d'eau, ils régénèrent le sel ammoniacal acide :

$$\underbrace{\begin{array}{l} CO,OH \\ | \\ CO,AzH^2 \end{array}}_{\text{Acide oxamique.}} + H^2O = \underbrace{\begin{array}{l} CO,OH \\ | \\ CO,OAzH^4. \end{array}}_{\text{Oxalate acide d'ammonium.}}$$

L'hydratation s'obtient par le procédé général, c'est-à-dire l'emploi des acides ou des alcalis. On ne retombe donc pas sur le sel ammoniacal lui-même, mais sur les produits de la décomposition de ce sel, soit l'acide libre du sel qui a donné l'amide et le sel ammoniacal de l'acide ajouté, soit le sel de la base et de l'ammoniaque libre.

3° Les agents de déshydratation transforment ces composés en imides :

$$\underbrace{\begin{array}{l} CO,OH \\ | \\ C^2H^4 \\ | \\ CO,AzH^2 \end{array}}_{\text{Acide succinamique.}} = H^2O + \underbrace{\left.\begin{array}{l} CO \\ | \\ C^2H^4 \\ | \\ CO \end{array}\right\rangle AzH.}_{\text{Succinimide.}}$$

4° L'acide azoteux régénère l'acide :

$$\underbrace{\begin{array}{l} CO-OH \\ | \\ CO,AzH^2 \end{array}}_{\text{Acide oxamique.}} + \underbrace{AzHO^2}_{\text{Acide azoteux.}} = H^2O + Az^2 + \underbrace{\begin{array}{l} COOH \\ | \\ COOH. \end{array}}_{\text{Acide oxalique.}}$$

DIAMIDES.

Les diamides dérivent d'un sel ammoniacal neutre par perte de deux molécules d'eau :

$$\underbrace{\begin{array}{l} CO,OAzH^4 \\ | \\ CO,OAzH^4 \end{array}}_{\text{Oxalate d'ammoniaque.}} - 2H^2O = \underbrace{\begin{array}{l} CO,AzH^2 \\ | \\ CO,AzH^2. \end{array}}_{\text{Oxamide.}}$$

Formation et préparation. — Ils sont obtenus :

1° En déshydratant par la chaleur un sel ammoniacal neutre. Dans ces conditions se formerait l'oxamide.

2° En traitant par l'ammoniaque aqueuse les éthers neutres des acides bibasiques. Prenons toujours le cas le plus simple comme exemple :

$$\underbrace{\begin{array}{l} CO,OC^2H^5 \\ | \\ CO,OC^2H^5 \end{array}}_{\text{Éther éthyloxalique.}} + 2AzH^3 = \underbrace{2C^2H^6O}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{\begin{array}{l} CO,AzH^2 \\ CO,AzH^2. \end{array}}_{\text{Oxamide.}}$$

$$\underbrace{\begin{matrix}CO,OC^2H^5\\ |\\ C^2H^4\\ |\\ CO,OC^2H^5\end{matrix}}_{\text{Éther succinique neutre.}} + 2AzH^3 = \underbrace{2C^2H^6O}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{\begin{matrix}CO,AzH^2\\ |\\ C^2H^4\\ |\\ CO,AzH^2.\end{matrix}}_{\text{Succinamide.}}$$

3° On traite par l'ammoniaque le chlorure d'un acide bibasique :

$$R''Cl^2 + 2AzH^3 = 2AzH^4Cl + R''\begin{cases}AzH^2\\ AzH^2.\end{cases}$$

4° Dans certains cas spéciaux, en faisant réagir l'ammoniaque sur les imides :

$$R'',AzH + AzH^3 = R''\begin{cases}AzH^2\\ AzH^2.\end{cases}$$

Telle serait la réaction constatée avec l'acide cyanique, qui n'est autre que le carbimide :

$$\underbrace{CO'',AzH}_{\text{Acide cyanique.}} + AzH^3 = \underbrace{CO\begin{cases}AzH^2\\ AzH^2.\end{cases}}_{\text{Urée.}}$$

Cette réaction semble se produire en deux fois, le premier produit étant du cyanate d'ammonium, qui, par une réaction secondaire, se transforme en urée ou diamide carbonique :

$$\underbrace{CO'',Az - AzH^4}_{\text{Cyanate d'ammonium.}} = \underbrace{CO\begin{cases}AzH^2\\ AzH^2.\end{cases}}_{\text{Urée.}}$$

L'urée dériverait, d'après ces idées, du carbonate neutre d'ammonium ; en effet, par hydratation, elle donne ce sel :

$$\underbrace{CO\begin{cases}AzH^2\\ AzH^2\end{cases}}_{\text{Urée.}} + 2H^2O = \underbrace{CO\begin{cases}O,AzH^4\\ O,AzH^4.\end{cases}}_{\text{Carbonate d'ammoniaque.}}$$

Quoi qu'il en soit de ce qui vient d'être dit, rappelons encore que l'acide carbonique n'est point considéré par tous comme un acide bibasique, et qu'alors l'urée n'est pas le diamide carbonique.

Propriétés. — Ces diamides obéissent aux réactions qui caractérisent les amides ; sous l'influence de l'eau, dans les conditions voulues, ils régénèrent le sel ammoniacal ; en présence de la potasse, ils peuvent donner le sel alcalin d'un amide acide, car l'oxamide donne de l'oxamate de potasse, à la condition de n'ajouter qu'un atome de potasse à une molécule d'oxamide. Mis en contact

avec l'acide azoteux, ils régénèrent l'acide bibasique dont ils dérivent. Il y a dégagement d'azote et formation d'eau :

$$\begin{matrix} CO,AzH^2 \\ | \\ CO,AzH^2 \end{matrix} + 2AzHO^2 = 2H^2O + 2Az^2 + \begin{matrix} CO,OH \\ | \\ CO,OH. \end{matrix}$$

Théoriquement, sous l'influence des agents déshydratants, ces amides doivent perdre deux molécules d'eau et se transformer en nitriles identiques ou isomères avec les éthers cyanhydriques des glycols, qui contiennent deux atomes de carbone en moins ; car la dicyanhydrine d'un glycol traitée par la potasse, en présence d'eau, dégage en effet de l'ammoniaque et laisse le sel de potassium d'un acide bibasique. En vertu de cette propriété, la dicyanhydrine du glycol donne, sous l'influence de la potasse, de l'ammoniaque et du succinate de potassium.

Cependant, on doit reconnaître que cette déshydratation directe n'a été effectuée qu'avec l'oxamide, en le chauffant avec de l'anhydride phosphorique :

$$\begin{matrix} CO,AzH^2 \\ | \\ CO,AzH^2 \end{matrix} - 2H^2O = \underbrace{\begin{matrix} CAz \\ | \\ CAz. \end{matrix}}_{\text{Cyanogène.}}$$

Cette réaction montre que le cyanogène est le nitrile formique.

Enfin, sous l'influence de la chaleur seule, ils perdent de l'ammoniaque et se tranforment en imides : le succinamide donne le succinimide.

Les diamides secondaires et tertiaires sont peu connus; cependant Gerhardt a obtenu le trisuccinodiamide en traitant le succinimide argentique par le chlorure acide du même radical :

$$\underbrace{2C^4H^4AgAzO^2}_{\text{Succinimide argentique.}} + \underbrace{C^4H^4O^2Cl^2}_{\text{Chlorure succinique.}} = 2AgCl + \underbrace{(C^4H^4O^2)''^3Az^2.}_{\text{Trisuccino-diamide.}}$$

TROISIÈME ORDRE D'AMIDES : AMIDES DÉRIVÉS DES ACIDES TRIBASIQUES A FONCTION SIMPLE

La théorie de ces amides résulte de celle des acides monobasiques, en envisageant un acide tribasique comme formé par juxtaposition de trois équivalents monobasiques. De là résulte dans cet ordre l'existence des amides neutres triammoniacaux, primaires, secondaires et tertiaires.

Les formules générales de ces amides sont les suivantes :

Amides triammoniacaux	primaires (de la 3e espèce).	$3AzH^3 + T - 3H^2O^2$,
—	—	secondaires (de la 6e espèce).	$3AzH^3 + T + T' - 6H^2O^2$,
—	—	tertiaires (de la 9e espèce)..	$3AzH^3 + T + T' + T'' - 9H^2O^2$.

AMIDES TRIAMMONIACAUX PRIMAIRES.

D'après la formule générale qui vient d'être posée plus haut, $3\,AzH^3 + T - 3\,H^2O^2$, T étant un acide tribasique, il résulte que ces amides dérivent des sels ammoniacaux neutres, par élimination de trois molécules d'eau.

On les obtient en traitant les dérivés trichlorés des acides tribasiques par l'ammoniaque.

Ces amides régénèrent les sels ammoniacaux dans les mêmes conditions que les autres amides, c'est-à-dire lorsqu'on les chauffe avec les acides ou les alcalis. Les produits de la réaction sont soit un sel ammoniacal et l'acide tribasique qui reste en liberté, soit un sel alcalin et un dégagement d'ammoniaque. Théoriquement, le sel ammoniacal neutre d'un acide tribasique par perte de $6\,H^2O^2$ donnera un *nitrile*, soit :

$$3\,AzH^3 + T - 6\,H^2O^2.$$

Étant donné l'acide tricarballylique $C^{12}H^8O^{12}$, en supposant le sel ammoniacal neutre $C^{12}H^8O^{12}.3\,AzH^3$ moins 6 molécules d'eau, on aura le nitrile $C^{12}H^5Az^3$. En fait, on obtient ce nitrile carballylique en chauffant l'isotribromhydrine avec du cyanure de potassium :

$$\underbrace{C^6H^2(HBr)^3}_{\text{Isotribromhydrine.}} + 3\,KC^2Az = \underbrace{C^6H^2(C^2AzH)^3}_{\text{Nitrile carballylique.}} + 3\,KBr.$$

AMIDES TRIAMMONIACAUX SECONDAIRES.

Théoriquement les différents amides triammoniacaux secondaires sont :

$$3\,AzH^3 + T + T' - 6\,H^2O^2$$
$$3\,AzH^3 + T + T' - 8\,H^2O^2$$
$$3\,AzH^3 + T + T' - 10\,H^2O^2$$
$$3\,AzH^3 + T + T' - 12\,H^2O^2.$$

Le premier de ces composés est simplement un amide, le dernier un nitrile et les deux composés intermédiaires des amides nitriles.

AMIDES TRIAMMONIACAUX TERTIAIRES.

Les formules générales de ces corps sont les suivantes :

$$3\,AzH^3 + T + T' + T'' - 9\,H^2O^2$$
$$3\,AzH^3 + T + T' + T'' - 12\,H^2O^2$$
$$3\,AzH^3 + T + T' + T'' - 15\,H^2O^2$$
$$3\,AzH^3 + T + T' + T'' + 18\,H^2O^2.$$

Le premier de ces composés est simplement un amide, le dernier un nitrile, et les deux composés intermédiaires des amides nitriles.

AMIDES BIAMMONIACAUX.

Ces amides jouent le rôle d'acides monobasiques. La formule générale d'un amide biammoniacal du troisième ordre serait :

$$2AzH^3 + T - 2H^2O^2.$$

Ces composés possédant la fonction d'acide monobasique donneraient des sels, 1 éq. de métal remplaçant 1 H.

$2AzH^3 + T - 3H^2O^2$ serait un imide,
$2AzH^3 + T - 4H^2O^2$ donnerait un nitrile, etc.

AMIDES MONOAMMONIACAUX.

Ces amides jouent le rôle d'acides bibasiques. Leur formule générale est :

$$AzH^3 + T - H^2O^2.$$

Par perte de $2H^2O^2$, on aurait un nitrile qui serait à la fois un acide bibasique.

Enfin dans chacun des cas indiqués plus haut, on peut supposer qu'un équivalent d'acide tribasique T peut être remplacé par trois équivalents d'acide monobasique, ou par un équivalent d'acide bibasique et par un équivalent d'acide monobasique.

De même on pourrait remplacer 2 T par trois équivalents d'acides bibasiques.

On conçoit donc la possibilité d'obtenir une variété indéfinie d'amides.

Ce qui a été dit à propos des acides monobasiques et bibasiques permet facilement de donner à cette théorie toute la généralisation qu'elle comporte en principe.

AMIDES D'ACIDES POLYBASIQUES A FONCTION SIMPLE.

On peut appliquer la théorie des amides, telle qu'elle a été exposée à propos des acides monobasiques, bibasiques et tribasiques, aux acides tétrabasiques simples et pour être général aux acides à fonction simple dont la basicité serait *n*.

Un acide tribasique donne des amides triammoniacaux primaires, secondaires et tertiaires :

$$3AzH^3 + T - 3H^2O^2$$
$$3AzH^3 + T + T' - 6H^2O^2$$
$$3AzH^3 + T + T' + T'' - 9H^2O^2.$$

Pour les acides tétratomiques on aurait :

$$4\,AzH^3 + T_4 - 4\,H^2O^2$$
$$4\,AzH^3 + T_4 + T'_4 - 8\,H^2O^2$$
$$4\,AzH^3 + T_4 + T'_4 + T''_4 - 12\,H^2O^2.$$

Pour les acides dont la basicité est n on aura donc :

$$n\,AzH^3 + An - n\,H^2O^2$$
$$n\,AzH^3 + An + A'n - 2n\,H^2O^2$$
$$n\,AzH^3 + An + An' + An'' - 3n\,H^2O^2.$$

On aurait ensuite des amides dérivant du sel ammoniacal $(n-1)\,AzH^3An$. Ces amides sont en même temps des acides monobasiques.

Le sel ammoniacal $(n-2)\,AzH^3An$ donnerait des amides qui sont en même temps des acides bibasiques.

La série de ces différents amides-acides dériverait des sels suivants :

$(n-1)AzH^3,An$ qui donnerait un amide jouant le rôle d'acide monobasique.
$(n-2)AzH^3,An$ — donnerait un amide jouant le rôle d'acide bibasique.
$(n-3)AzH^4,An$ — donnerait un amide jouant le rôle d'acide tribasique.
. . . .
. . . .
$[n-(n-1)]AzH^3,An$ donnerait un amide jouant le rôle d'acide dont la basicité serait égale à $n-1$.

Le mode de génération des nitriles se conçoit comme il a été dit à propos des acides mono et bibasiques.

Si dans un acide on veut supposer l'existence d'un certain nombre d'oxhydryles, on peut admettre que quelle que soit l'atomicité de cet acide par perte d'un nombre donné de ces oxhydryles, il laissera un résidu monoatomique. Ce radical pourra se substituer à un équivalent d'hydrogène de l'ammoniaque.

Supposons donc, pour ne considérer toujours que les acides à fonction simple, un acide polyatomique dont la basicité est forcément égale à l'atomicité, l'élimination d'un oxhydryle laisse un résidu renfermant autant d'hydrogènes basiques qu'il y en avait dans l'acide primitif moins un.

En supposant la basicité d'un acide égale à n, l'élimination d'un oxhydryle laissera un résidu dont la basicité sera $n-1$. Le monamide résultant de la substitution de ce radical à H dans l'ammoniaque sera un véritable acide dont la basicité sera $n-1$. Cette théorie sera développée plus complètement à propos de l'étude des amides dérivés des acides à fonction complexe.

II

DEUXIÈME CLASSE : AMIDES DÉRIVÉS DES ACIDES A FONCTION COMPLEXE.

La théorie des amides qui dérivent des acides à fonction complexe résulte de la théorie des amides à fonction simple, cumulée avec les théories spéciales qui répondent aux autres fonctions desdits acides complexes (M. Berthelot).

La classe des acides à fonction complexe se subdivise en ordres, d'après le caractère de la fonction auxiliaire réunie à la fonction acide.

Nous rappellerons que les différents ordres d'acides sont les suivants :

1er ordre........	Acides alcools.
2e —	Acides phénols.
3e —	Acides éthers.
4e —	Acides aldéhydes.

AMIDES DES ACIDES ALCOOLS.

Pour se rendre compte de la constitution de ces amides et de certaines de leurs propriétés, il convient de considérer la constitution des acides alcools. On peut se contenter de considérer le cas le plus simple, c'est-à-dire celui d'un acide biatomique, monobasique et monoalcoolique. La théorie invoquée dans ce cas s'applique aux acides dont la basicité et la fonction alcoolique sont supérieures à 1 en donnant à cette théorie l'extension qu'elle comporte.

1. Les acides alcools résultent de la substitution de O^4 à H^2O^2 dans les alcools dont l'atomicité est supérieure à 1.

Exemple : le glycol par oxydation incomplète

$$C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2) \text{ donne } \underbrace{C^4H^2(H^2O^2)(O^4)}_{\text{Acide glycollique.}},$$

qui est un acide alcool.

2. On peut prendre comme exemple d'acide phénol, l'acide salicylique dérivé par oxydation de la saligénine :

$$\underbrace{C^{14}H^4(H^2O^2)(H^2O^2)}_{\text{Saligénine.}} \text{ devenant } \underbrace{C^{14}H^4(H^2O^2)(O^4)}_{\text{Acide salicylique.}}.$$

3. Les acides aldéhydes résultent de deux réactions distinctes.

Tel est l'acide glyoxylique, dérivé du glycol :

$$C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2) \text{ devenant } C^4H^2(O^4)(O^2 —).$$

4. Les acides éthers sont formés : 1° par la combinaison d'un acide avec un acide alcool :

$$C^4H^4O^4 + \underbrace{C^6H^4(H^2O^2)(O^4)}_{\text{Acide lactique.}} = \underbrace{C^6H^4(C^4H^4O^4)(O^4)}_{\text{Acide acéto-lactique.}} + H^2O^2,$$

ou d'un alcool avec un acide alcool :

$$C^4H^6O^2 + C^4H^2(H^2O^2)(O^4) = C^4H^2(C^4H^6O^2)(O^4) + H^2O^2.$$

2° En saturant partiellement, par combinaison avec les alcools, des acides polybasiques.

3° Lorsque les acides phénols sont éthérifiés en vertu de leur fonction phénolique.

Dans les dérivés d'alcools polyatomiques, plusieurs des fonctions précédentes peuvent s'accumuler avec la fonction acide dans la même molécule : cette considération suffit pour faire prévoir combien peut être complexe la constitution des amides dérivés de ces acides.

On aura donc, comme l'a dit M. Berthelot, des amides alcools, des amides éthers, des amides phénols, des amides alcools, etc., dont le caractère dépendra à la fois de la fonction surajoutée de l'acide et des lois génératrices des amides simples : la constitution fort compliquée de ces composés mérite d'être signalée parce qu'elle se retrouve surtout dans l'étude des principes naturels tels que les uréides et les albuminoïdes. Afin de donner une idée plus exacte de la constitution de ce genre d'amides, nous allons indiquer rapidement leur mode de formation et leurs principales propriétés.

Amides alcools. — Ces amides dérivent, comme il a été dit, de corps à la fois acide et alcool ; nous avons cité l'acide glycollique, acide diatomique, monobasique et monoalcoolique. Les acides répondant à cette constitution peuvent former 3 classes de composés amidés.

1° AzH^3 peut être substitué à H^2O^2 dans la fonction alcoolique, et être en plus combiné à l'acide avec élimination de H^2O^2, comme il suit. Dans ces conditions, soit l'acide glycollique :

$$C^4H^2(H^2O^2)(O^4), \text{ il devient } C^4H^2(AzH^3)(O^4)AzH^3 - H^2O^2 = \underbrace{C^4H^6Az^2O^2}_{\text{Amine-amide glycollique.}}$$

2° AzH^3 peut être substitué à H^2O^2, d'où résulte une amine :

$$C^4H^2(H^2O^2)(O^4), \text{ devenant } \underbrace{C^4H^2(AzH^3)(O^4)}_{\text{Monamine glycollique.}}$$

La monamine glycollique, ou glycollamine, est à la fois amine et acide.

3° AzH^3 peut être combiné à l'acide alcool avec élimination de H^2O^2 :

$$C^4H^2(H^2O^2)(O^4) + AzH^3 = C^4H^2(H^2O^2)(O^4)AzH^3 - H^2O^2 = \underbrace{C^4H^5AzO^4}_{\text{Monamide glycollique ou glycollamide}}.$$

Le glycollamide est un amide alcool.

Ces trois modes de combinaison conduisent donc à admettre qu'aux acides alcools, dans le cas des acides diatomiques monobasiques, répondront trois classes de composés amidés, qui sont :

1° Des amines-amides primaires, secondaires et tertiaires ;

2° Des monoamines primaires, secondaires et tertiaires acides (acides amidiques). Ex. : glycollamine ;

3° Des monamides primaires, secondaires et tertiaires neutres, isomériques avec les composés précédents, et qui jouiront en même temps de propriétés alcooliques. Ex : glycollamide.

Ces derniers composés seuls représentent les amides alcools. Examinons rapidement les amides-amines avant d'établir la division des amides-alcools.

AMIDES-AMINES. — On connaît des amides-amines primaires, secondaires et tertiaires de l'acide glycollique. Ils ont été obtenus par M. Heintz, et ce qui a été dit plus haut en a fait connaître la constitution.

On les obtient dans les conditions suivantes :

1° En faisant agir l'ammoniaque sur l'éther monochloracétique du glycol.

La réaction semble se faire en deux temps. Il y aurait d'abord formation de chloracétamide sur lequel réagirait l'ammoniaque :

$$\underbrace{C^4H^4AzClO^2}_{\text{Chloracétamide.}} + 2AzH^3 = AzH^4Cl + \underbrace{C^4H^6Az^2O^2}_{\text{Acide amine glycollique.}}.$$

2° La diglycollamide-amine résulterait de l'action de trois molécules d'ammoniaque sur deux molécules de chloracétamide.

3° La triglycollamide-amine résulterait de même de l'action de quatre molécules d'ammoniaque sur trois molécules de chloracétamide.

Il est inutile d'entrer dans le détail des formules, ces réactions n'étant que des cas particuliers de la théorie générale.

4° Enfin en chauffant à 160 degrés, dans un courant de gaz ammoniac sec, du glycocolle (acide glycollamidique ou glycollammine) on obtient l'amide amine glycollique :

$$\underbrace{C^4H^5AzO^4}_{\text{Glycocolle.}} + AzH^3 = H^2O^2 + C^4H^6Az^2O^2.$$

Ces corps sont peu stables, cependant ils peuvent être combinés à une molécule d'acide en donnant un sel défini.

AMIDES ALCOOLS.

MONAMIDES PRIMAIRES.

Le glycollamide et le lactamide, qui se forment par action de l'ammoniaque sur les acides glycollique et lactique anhydres, sont des monamides alcools :

$$\underbrace{C^4H^2O^4}_{\text{Ac. glycol. anhydre.}} + AzH^3 = \underbrace{C^4H^5AzO^4}_{\text{Glycollamide.}}.$$

$$\underbrace{C^6H^4O^4}_{\text{Ac. lactique anhydre.}} + AzH^3 = \underbrace{C^6H^7AzO^4}_{\text{Lactamide.}}.$$

Conformément à la réaction générale, ces amides alcools sous l'influence des alcalis caustiques régénèrent un sel alcalin et dégagent de l'ammoniaque :

$$C^6H^7AzO^4 + KHO^2 = \underset{\text{Lactate de potasse.}}{C^6H^5KO^6} + AzH^3.$$

Ces amides alcools peuvent être modifiés par substitution, dans le groupement alcoolique, d'un carbure à H^2 : supposons le carbure saturé et prenons comme exemple C^4H^6 :

$$C^4H^5AzO^4 + C^4H^6 - H^2 = \underbrace{C^8H^9AzO^4}_{\text{Éthyl-glycollamide.}}.$$

Par combinaison avec les acides et élimination de H^2O^2 on aurait :

$$\underbrace{C^6H^7AzO^4}_{\text{Lactamide.}} + \underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{Acide acétique.}} - H^2O^2 = \underbrace{C^{10}H^9AzO^6}_{\text{Acéto-lactamide.}}.$$

On obtient ces corps en traitant les éthers dialcooliques, ou monoacides et monoalcooliques, des acides correspondants, par l'ammoniaque.

Nous n'indiquerons pas ici les caractères différentiels qui séparent les amides-alcools des amines-acides isomères [voyez à ce sujet : ENCYCLOPÉDIE CHIMIQUE, t. VIII, *Chimie organique*, 6e fascicule, ALCALIS ORGANIQUES, 1re section, alcalis organiques artificiels (1re partie : série grasse,) alcalis-acides, p. 216].

MONAMIDES SECONDAIRES.

Ces monamides secondaires, si on les obtenait, auraient la formule suivante :

R étant un radical d'acide qui a conservé sa fonction alcoolique :

$$\left.\begin{matrix} R \\ R \\ H \end{matrix}\right\} Az.$$

Le glycollamide étant : éq. $C^4H^5AzO^4$, on aurait :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^3O^4 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az,$$

et le diglycollamide, monamide secondaire, serait :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^4H^3O^4 \\ C^4H^3O^4 \\ H \end{matrix}\right\} Az}_{\text{Diglycollamide.}} = C^8H^7AzO^8.$$

On connaît un corps répondant à cette formule $C^8H^7AzO^8$, mais qui n'en présente point la constitution ; c'est l'*acide diglycollamidique :*

Éq. .... $C^8H^7AzO^8$.
At. ..... $C^4H^7AzO^4 = AzH^2.CO.CH^2.O.CH^2.COOH$.

MONAMIDES TERTIAIRES.

Théoriquement, R étant un radical d'acide qui a conservé sa fonction alcoolique, la formule des monamides tertiaires serait :

$$\left.\begin{matrix} R \\ R \\ R \end{matrix}\right\} Az.$$

AMIDES DES ACIDES PHÉNOLS.

Ces amides peuvent être formés par l'ammoniaque et les acides phénols, mais aussi par la combinaison d'un alcali phénol avec un acide à fonction simple. En réalité aux acides phénols correspondent des amides absolument comme aux acides alcools correspondent d'autres amides.

Les conditions de formation sont les mêmes que pour les amides précédents ; les propriétés sont analogues.

Citons comme exemple d'acide phénol, l'acide salicylique ; un éther de cet

acide, l'éther méthylsalicylique, sous l'influence de l'ammoniaque donnera du salicylamide :

$$C^2H^2(C^{14}H^6O^6) + AzH^3 = C^2H^4O^2 + C^{14}H^7AzO^4.$$

Un éther dialcoolique neutre de cet acide donnerait un amide différent, ainsi l'éther méthylsalicylique méthylé $C^2H^2(C^{14}H^4(C^2H^4O^2)O^4)$ donne le méthylsalicylamide :

$$\underbrace{C^2H^2[C^{14}H^4(C^2H^4O^2)O^4]}_{\text{Éther méthylsalicylique méthylé.}} + AzH^3 = C^2H^4O^2 + \underbrace{[C^{14}H^5Az(C^2H^4O^2)O^2]}_{\text{Méthylsalicylamide.}}.$$

Si nous remarquons qu'il existe un troisième éther salicylique, l'acide méthylsalicylique (isomère de l'éther méthylsalicylique) $C^{14}H^4(C^2H^4O^2)O^4$, nous en arrivons à constater qu'il existe trois séries d'amides salicyliques.

AMIDES DES ACIDES ÉTHERS.

Les acides éthers peuvent par combinaison avec l'ammoniaque et perte d'eau donner des amides éthers.

Examinons les conditions de formation de ces composés.

1° Par union d'un acide alcool avec un acide ou avec un alcool, on obtiendra un acide éther.

$$\underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{Acide acétique.}} + \underbrace{C^6H^4(H^2O^2)(O^4)}_{\text{Acide lactique.}} = H^2O^2 + \underbrace{C^6H^2(C^4H^4O^4)O^4}_{\text{Acide acéto-lactique.}}$$

$AzH^3,C^6H^2(C^4H^4O^4)O^4$ par élimination d'une molécule d'eau donnera l'acétolactamide, amide éther :

$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{C^4H^2(H^2O^2)(O^4)}_{\text{Acide glycollique.}} = H^2O^2 + \underbrace{C^4H^4(C^4H^6O^2)(O^4)}_{\text{Acide éthylglycollique.}}.$$

$AzH^3C^4H^4(C^4H^6O^2)(O^4)$ par élimination d'une molécule d'eau donnera l'éthylglycollamide.

2° Par union d'un acide polybasique, dont la basicité est N, avec un ou plusieurs équivalents d'alcools, le nombre d'équivalents d'alcools étant au maximum N—1, on obtient un acide éther dont le sel ammoniacal moins de l'eau donnera un amide éther.

AMIDES DES ACIDES ALDÉHYDES.

Les amides aldéhydes sont engendrés par l'oxydation des amides alcool.

Prenons comme exemple le glycollamide, amide alcool, $C^4H^5AzO^4$,

$$At... \begin{array}{l} CH^2,OH \\ | \\ CO,AzH^2, \end{array}$$

par oxydation il donnerait un amide aldéhyde :

$$\begin{array}{l} COH \\ | \\ COAzH^2. \end{array}$$

On peut supposer que cet amide aldéhyde dérive du sel ammoniacal d'un acide aldéhyde dérivé d'un glycol $C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2)$: le glycol donne en effet par oxydation $C^4H^2(O^4)(O^2[—]$ l'acide glyoxylique, acide aldéhyde.

$C^4H^2(O^4)(O^2[—]) + AzH^3 — H^2O^2$ donnerait un amide aldéhyde $C^4H^3AzO^4$.

On peut obtenir des amides résultant de la combinaison de l'ammoniaque ou d'une amine avec un acide aldéhyde secondaire ou acide acétonique, ou encore acide kétonique.

Considérons en particulier l'acide pyruvique :

$$\text{Éq...}\ C^6H^4O^6, \quad \text{At...}\ C^3H^4O^3 = CH^3.CO.CO.OH.$$

Soit un acide kétonique A, on aura théoriquement :

$$\begin{array}{l} A + AzH^3 - H^2O^2 = \text{amide}, \\ A + AzH^3 - 2H^2O^2 = \text{nitrile}. \end{array}$$

Soit l'acide pyruvique :

$$\text{Éq..}\quad C^6H^4O^6 + AzH^3 - 2H^2O^2 = \underbrace{C^6H^3AzO^2}_{\text{Nitrile pyruvique.}}$$

$$\text{At...}\quad CH^3.CO.CO.OH + AzH^3 - 2H^2O = CH^3.CO.CAz.$$

Les nitriles de ces acides sont identiques avec le cyanure des acides :

$$\begin{array}{ll} \text{Éq...} & C^{2n}H^{2n}O^4. \\ \text{At...} & C^nH^{2n}O^2. \end{array}$$

C'est ainsi que le nitrile pyruvique est identique avec le cyanure d'acétyle.

Cette question des amides dérivés des acides kétoniques comporte d'autres développements qu'il n'est point nécessaire de présenter ici et qui découlent de l'étude de ces acides complexes.

AMIDES D'ACIDES POLYATOMIQUES.

Si au lieu de considérer uniquement les amides dérivés des acides à fonction complexe, on considère les amides de tous les *acides polyatomiques*, on constatera l'existence de nombreux groupes d'amides donnés par ces acides. Deux groupes simples relativement sont à remarquer ; ils se forment :

1° Par la combinaison des acides polybasiques simples avec l'ammoniaque,

la basicité de l'acide n'étant que partiellement saturée, cas qui a été examiné déjà en parlant des *acides amidés,* ou *amides acides.*

2° Par la combinaison des acides complexes azotés, alcalis acides par exemple, avec les acides monobasiques. La glycollamine donne ainsi avec l'acide benzoïque une combinaison qui se forme avec élimination d'eau :

$$\underbrace{C^4H^5AzO^4}_{\text{Glycollamine.}} + \underbrace{C^{14}H^6O^4}_{\text{Ac. benzoïque.}} - H^2O^2 = C^{18}H^9AzO^6 \quad \text{ou} \quad \underbrace{C^{14}H^4O^2(C^4H^5AzO^4)}_{\text{Amide glycollaminobenzoïque.}}.$$

Cet amide complexe est l'acide hippurique.

En plus des deux conditions simples qui viennent d'être indiquées, dans des acides complexes, à atomicité élevée, on peut supposer non une mais plusieurs fonctions différentes, autres que la fonction acide. Le nombre des combinaisons possibles croît alors très rapidement et l'établissement théorique du nombre et des espèces d'amides à prévoir est un problème délicat à résoudre; mais ajoutons qu'on ne paraît point jusqu'ici réussir facilement dans la préparation de tels composés.

Avec la description de ces amides on trouvera leurs modes d'obtention.

AMIDES DES ACIDES A FONCTION COMPLEXE AU POINT DE VUE DE LA THÉORIE ATOMIQUE.

AMIDES DES ACIDES DIATOMIQUES ET MONOBASIQUES.

Ces acides peuvent donner :

1° Des diamides primaires, secondaires et tertiaires par la substitution de leur radical à H, à H^2 ou à H^3 dans une double molécule d'ammoniaque ;

2° Des monamides primaires, secondaires et tertiaires en perdant un oxhydryle, ce qui laisse un résidu monoatomique, lequel peut se substituer à 1, ou 2, ou 3H dans une simple molécule d'ammoniaque AzH^3. Mais les deux oxhydryles n'ayant point même valeur, l'un étant supposé acide et l'autre alcoolique, il est manifeste que selon que l'OH éliminé sera le OH acide ou le OH alcoolique, le composé amidé qui en résultera sera dans le premier cas un amide, dans le second une amine. Enfin, si AzH^2 remplace à la fois et le OH acide et le OH alcoolique il en résultera un amide-amine.

L'examen des composés donnés par l'ammoniaque et l'acide glycollique répond à ces différents cas

Soit l'acide glycollique : $\begin{array}{l} CH^2OH \\ | \\ CO,OH, \end{array}$ on aura :

$CH^2.OH$ / $CO.AzH^2$	CH^2,AzH^2 / $CO.OH$	CH^2,AzH^2 / CO,AzH^2
Monamide glycollique.	Monamine glycollique.	Amine-amide glycollique.

Ces trois composés sont : le premier un amide alcool, le second un amine acide et le troisième un amide-amine.

La substitution de AzH^2 dans ces acides monobasiques et diatomiques donnera donc :

1° Des amides primaires, secondaires et tertiaires neutres possédant des propriétés alcooliques ;

2° Des amides primaires, secondaires et tertiaires conservant des propriétés acides. Ces composés sont qualifiés acides amidiques ;

3° Des amides-amines primaires, secondaires et tertiaires.

Si dans les acides amidiques l'hydrogène acide est remplacé par des radicaux d'alcools, on a des éthers dits *éthers amidiques*.

Exemple :
$$\begin{array}{l} CH^2 - AzH^5 \\ | \\ CO,OC^2H^5 \end{array}$$
éther éthylglycollamidique,

dérivé de :
$$\begin{array}{l} CH^2 - AzH^2 \\ | \\ CO,OH, \end{array}$$

la glycollamine ou acide glycollamidique.

Examinons ces différents composés, en ne parlant que brièvement de ceux qui possèdent la fonction amine et qui ont été étudiés ailleurs.

MONAMINES ACIDES PRIMAIRES.

Nous ne devrions pas nous arrêter à ces composés ; nous le ferons cependant brièvement afin de faire mieux ressortir les propriétés des amides isomères. Ces amines sont, en effet, simplement des composés amidés, puisqu'elles renferment le groupement AzH^2.

Formation. — Elles se forment :

1° En faisant réagir l'ammoniaque sur les dérivés monochlorés ou monobromés des acides monoatomiques ;

2° En combinant les aldéhydes à l'ammoniaque en présence de l'acide cyanhydrique, et en traitant le mélange par l'acide chlorhydrique. L'amine obtenue dans ce cas contient un atome de carbone de plus que l'aldéhyde mis en réaction ;

3° En hydratant certains amides à fonction complexe, comme l'acide hippurique ou benzoïle glycocolle.

Propriétés. — Ces amines fonctionnent comme acide par leur groupement CO,OH et comme amine par CH^2AzH^2.

L'acide azoteux en dégage l'azote et l'acide est régénéré.

Les alcalis ne les décomposent pas, ce qui les différencie nettement de leurs

isomères, les amides de même formule, et ce qui s'explique par leur constitution.

Les amines des acides monobasiques et diatomiques perdent une molécule d'eau à haute température dans un courant de gaz chlorhydrique, et le groupement AzH sert de lien entre le groupement alcoolique et le groupement acide. Il y a formation d'imide.

Elles donnent des éthers. Soit :

$$\begin{array}{l} CH^2,AzH^2 \\ | \\ CO,OR. \end{array}$$

Ce composé ne doit point être confondu avec son isomère :

$$\begin{array}{l} CH^2,AzH.R \\ | \\ CO,OH. \end{array}$$

MONAMINES ACIDES SECONDAIRES ET TERTIAIRES.

Elles se produisent en même temps que les monamines primaires (Heintz).

Leur basicité est égale au nombre d'atomes d'hydrogène basique introduits dans la molécule.

Soit :

$$1^\circ \quad \underbrace{2\left[\begin{array}{l} CH^2.Cl \\ | \\ CO.OH \end{array}\right]}_{\text{Acide chloracétique.}} + 3\,AzH^3 = 2\,AzH^4Cl + \underbrace{\left.\begin{array}{l} CO,OH \\ | \\ CH^2 \\ COOH \\ | \\ CH^2 \end{array}\right\rangle AzH}_{\text{Acide diglycollamidique.}} \quad \text{ou} \quad \begin{array}{l} CO,OH \\ | \\ CH^2AzH.CH^2 - CO.OH\,; \end{array}$$

$$2^\circ \quad 3\left[\begin{array}{l} CH^2.Cl \\ | \\ CO.OH \end{array}\right] + 4\,AzH^3 = 3\,AzH^4Cl + \underbrace{\left.\begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ CH^2 \\ CO.OH \\ | \\ CH^2 \\ CO.OH \\ | \\ CH^2 \end{array}\right\rangle Az,}_{\text{Acide triglycollamidique.}}$$

$$\text{ou} \quad \begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ CH^2Az \end{array} \left\langle \begin{array}{l} CH^2 - CO^2H \\ CH^2 - CO^2H. \end{array}\right.$$

Le premier acide est bibasique, le second est tribasique.

MONAMIDES.

Dans ces amides, AzH^2 remplace l'oxhydryle acide.
Reprenons encore le même exemple, soit l'acide glycollique :

$$\begin{matrix} CH^2OH \\ | \\ CO,OH, \end{matrix} \quad \text{il donnera un amide} \quad \begin{matrix} CH^2,OH \\ | \\ CO,AzH^2, \end{matrix}$$

qu'on obtient par action du gaz ammoniac sur l'acide glycollique anhydre :

$$\underbrace{\begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CO \end{matrix} > O}_{\text{Anhydride glycollique.}} + AzH^3 = \underbrace{\begin{matrix} CH^2,OH \\ | \\ CO,AzH^2. \end{matrix}}_{\text{Glycollamide.}}$$

Le lactamide serait obtenu de même :

$$\underbrace{\begin{matrix} CO \\ | \\ CH \\ | \\ CH^3 \end{matrix} > O}_{\text{Anhydride lactique.}} + AzH^3 = \underbrace{\begin{matrix} CO,AzH^2 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^3. \end{matrix}}_{\text{Lactamide.}}$$

Une amine primaire agit sur les acides biatomiques et monobasiques, ou sur leurs anhydrides comme l'ammoniaque, avec cette seule différence que dans le groupement AzH^2 un H est remplacé par un radical méthyle, éthyle, etc...

Une monamine secondaire donnera un composé dans lequel les deux H de AzH^2 seront remplacés par deux radicaux alcooliques, ces radicaux pouvant être identiques ou différents.

Ces alcalamides sont représentés par le glycolméthylamide, le glycoldiméthylamide et le glycolméthyléthylamide. Les alcalis caustiques régénèrent l'acide correspondant à ces amides, forment un sel alcalin et dégagent l'ammoniaque. On peut supposer que l'acide azoteux les transformera en eau, azote et acide de l'amide ; soit le lactamide qui devrait donner :

$$\underbrace{C^3H^7AzO^2}_{\text{Lactamide.}} + AzHO^2 = \underbrace{C^3H^6O^3}_{\text{Acide lactique.}} + H^2O + Az^2.$$

Théoriquement, les déshydratants doivent en séparer une molécule d'eau, d'où formation d'imides :

$$\underbrace{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH,OH \\ | \\ CO,AzH^2 \end{matrix}}_{\text{Lactamide.}} = H^2O + \underbrace{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH \\ | \\ CO \end{matrix} > AzH.}_{\text{Lactimide.}}$$

Ce composé est nommé lactimide, puisqu'il renferme le groupe AzH. Pratiquement, le lactimide est obtenu quand on chauffe à 180-200 degrés de l'alanine (acide α amidopropionique) dans un courant de gaz chlorhydrique.

Il est évident que l'hydrogène alcoolique de ces amides peut être remplacé par un radical hydrogéné CH^3, C^2H^5, etc.; il y a alors formation d'un composé isomère avec les amides dérivant du glycollamide par substitution de CH^3, C^2H^5, etc.; à H dans le groupement AzH^2, ou plus simplement formation d'un composé isomère avec l'alcalamide donné par la méthylamine, l'éthylamine et l'acide glycollique. Pour le dérivé méthylé, par exemple, on peut avoir :

$$\underbrace{\begin{array}{l} CH^2,OCH^3 \\ | \\ CO,AzH^2 \end{array}}_{\text{Méthylglycollamide.}} \quad \text{et} \quad \underbrace{\begin{array}{l} CH^2,OH \\ | \\ CO,AzH,CH^3. \end{array}}_{\text{Glycolméthylamide.}}$$

On peut supposer encore, dans le glycollamide, l'hydrogène alcoolique remplacé par un radical acide, soit l'acétyle, on aura des amides dont la dénomination sera précédée dans ce cas spécial du nom du radical acide. Exemple :

$$\underbrace{\begin{array}{l} CH^2,OC^2H^3O \\ | \\ CO,AzH^2 \end{array}}_{\text{Acétoglycollamide.}} \qquad \underbrace{\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH,OC^2H^3O \\ | \\ CO,AzH^2. \end{array}}_{\text{Acétolactamide.}}$$

Ces composés résultent de l'action de l'ammoniaque sur les éthers dialcooliques de ces acides, soit en désignant par R le radical alcoolique :

$$\begin{array}{l} CH^2,OR \\ | \\ CO,OR, \end{array}$$

ou encore de l'action de l'ammoniaque sur les éthers monoalcooliques et monoacides des mêmes acides, soit :

$$\begin{array}{l} CH^2,OR \\ | \\ CO,OH. \end{array}$$

Si l'on fait agir l'ammoniaque sur le composé isomère, c'est-à-dire celui dans lequel le radical est substitué à H acide, on obtient l'amide. Ainsi le lactate d'éthyle :

$$C^2H^4 \left\langle \begin{array}{l} OH \\ CO,O,C^2H^5 \end{array} \right.$$

donne par l'ammoniaque du lactamide.

Le composé isomère est l'acide éthyllactique :

$$C^2H^4 \left\langle \begin{array}{l} O,C^2H^5 \\ CO,OH. \end{array} \right.$$

Les formules suivantes représentent les réactions :

$$\begin{matrix} CH^2,OC^2H^5 \\ | \\ CO,OC^2H^5 \end{matrix} + AzH^3 = C^2H^5OH + \begin{matrix} CH^2,OC^2H^5 \\ | \\ CO,AzH^2, \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} CH^2,OC^2H^5 \\ | \\ CO,OH \end{matrix} + AzH^3 = H^2O + \begin{matrix} CH^2,OC^2H^5 \\ | \\ CO,AzH^2. \end{matrix}$$

Ces amides, sous l'influence des alcalis, régénèrent l'acide dont ils dérivent ou plutôt le sel alcalin de cet acide, en même temps que l'ammoniaque se dégage.

Prenons comme exemple l'*éthyllactamide* ou *lactaméthane*, on aura :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH.OC^2H^5 \\ | \\ CO,AzH^2 \end{matrix} + KOH = AzH^3 + \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH,OC^2H^5 \\ | \\ CO,OK. \end{matrix}$$

De plus, l'éther diéthyllactique se conduit de même sous l'influence des bases :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH,OC^2H^5 \\ | \\ CO,OC^2H^5 \end{matrix} + KOH = C^2H^5,OH + \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH,OC^2H^5 \\ | \\ CO,OK. \end{matrix}$$

MONAMIDES SECONDAIRES ET TERTIAIRES.

Les monamides secondaires et tertiaires neutres ne sont pas connus. On conçoit les conditions théoriques de leur formation.

AMINES-AMIDES.

On connaît des amides-amines primaires, secondaires et tertiaires ; mais il importe de remarquer que ces composés ont été préparés uniquement avec l'acide glycollique.

Formation. — Considérons les dérivés de l'acide glycollique :

1° On fait agir l'ammoniaque sur l'éther éthylmonochloracétique, l'ammoniaque étant en solution alcoolique ; un groupement OC^2H^5 de l'éther réagissant sur AzH^3 s'empare de H, ce qui régénère C^2H^6O en même temps que AzH^2 remplace le groupement monovalent OC^2H^5 ; puis l'ammoniaque réagit

sur l'amide chloré en donnant du chlorure d'ammonium, Cl monovalent étant remplacé alors par AzH^2 :

1° $$\underbrace{\begin{matrix} CH^2.Cl \\ | \\ CO,OC^2H^5 \end{matrix}}_{\text{Éther éthylmonochloracétique.}} + AzH^3 = C^2H^6O + \underbrace{\begin{matrix} CH^2.Cl \\ | \\ CO,AzH^2 \end{matrix}}_{\text{Chloracétamide.}}$$

$$\begin{matrix} CH^2,Cl \\ | \\ CO,AzH^2 \end{matrix} + 2\,AzH^3 = AzH^4Cl + \underbrace{\begin{matrix} CH^2AzH^2 \\ | \\ CO,AzH^2. \end{matrix}}_{\text{Amine-amide glycollique.}}$$

Cette seconde phase de la réaction s'effectuant non sur une molécule de chloracétamide, mais sur deux ou sur trois, donnera des amides secondaires et tertiaires ;

2° $$\begin{matrix} CH^2,Cl \\ | \\ CO,AzH^2 \end{matrix} + 3\,AzH^3 = 2\,AzH^4Cl + \left[\begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CO,AzH^2 \end{matrix}\right]^2 AzH;$$

3° $$\begin{matrix} CH^2,Cl \\ | \\ CO,AzH^2 \end{matrix} + 4\,AzH^3 = 3\,AzH^4Cl + \left[\begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CO,AzH^2 \end{matrix}\right] Az.$$

2° Le glycollamine-amide s'obtient encore par action de l'ammoniaque sur l'amine glycollique, ou acide glycollamidique. A 160 degrés, on fait agir un courant de gaz ammoniac sec :

$$\begin{matrix} CH^2,AzH^2 \\ | \\ CO,OH \end{matrix} + AzH^3 = H^2O + \begin{matrix} CH^2,AzH^2 \\ | \\ CO,AzH^2. \end{matrix}$$

Propriétés. — Ces amines-amides peuvent se combiner aux acides : une molécule d'amine-amide se combine à une molécule d'acide en donnant un sel bien défini. Ces amines-amides sont facilement dédoublées par une réaction inverse de celle qui leur donne naissance, absolument comme, d'une façon générale, un amide régénère le sel ammoniacal par réaction inverse ; mais ici il convient de remarquer que, dans certains cas, le groupement AzH^2, substitué dans la fonction alcoolique, est moins stable que AzH^2 substitué dans la fonction acide.

AMIDES DES ACIDES TRIATOMIQUES.

La complexité possible des amides croît rapidement avec leur atomicité. Aux acides biatomiques répondent des amides dont il est relativement facile d'établir le mode de formation et la constitution ; mais avec les acides triatomiques, à fonction complexe, la question générale est loin d'être aussi simple. Cependant, en étendant les règles données précédemment, il est toujours possible de pré-

voir les différents amides qui dériveraient non seulement d'acides triatomiques, mais même d'acides dont l'atomicité est plus élevée.

Considérons donc les acides triatomiques à fonction complexe et en particulier leur basicité.

L'acide triatomique peut : 1° être monobasique ; 2° être bibasique.

Acides monobasiques. — M. Naquet, représentant un acide monobasique et triatomique par la formule :

$$\left.\begin{matrix} R''' \\ H + \\ H - H - \end{matrix}\right\} O^3,$$

fait remarquer qu'on pourra obtenir les résidus suivants :

$$\left.\begin{matrix} R''' \\ H - H - \end{matrix}\right\} O^{2\prime},$$

lequel monoatomique et neutre fournira des amides neutres ;

$$\left.\begin{matrix} R''' \\ H + \\ H - \end{matrix}\right\} O^{2\prime},$$

lequel monoatomique et monobasique fournira, par combinaison avec l'amidogène AzH^2, des amines acides et monobasiques ;

$$\left.\begin{matrix} R''' \\ H - \end{matrix}\right\} O''$$

diatomique et neutre qui donnera des amines-amides neutres ;

$$\left.\begin{matrix} R''' \\ H + \end{matrix}\right\} O''$$

diatomique et monobasique qui donnera des diamines monobasiques.

Enfin R''' triatomique et neutre qui donnera des composés amidés non acides, une fois amides et deux fois amines. .

Acides bibasiques. — On représentera de même un acide triatomique et bibasique par :

$$\left.\begin{matrix} R''' \\ H + H + \\ H \end{matrix}\right\} O^3.$$

Il fournira :

$$\left.\begin{matrix} R''' \\ H + H + \end{matrix}\right\} O^{2\prime},$$

radical monoatomique et corps bibasique comme acide. Il donne des monamines, acides bibasiques :

$$\left.\begin{array}{l}R'''\\ H+\\ H-\end{array}\right\} O^{2\prime},$$

qui donne des monamides, acides monobasiques ;

$$\left.\begin{array}{l}R'''\\ H+\end{array}\right\} O'',$$

corps jouant un rôle diatomique comme radical et monobasique comme acide. Il donne, en effet, des amines-amides monobasiques.

$$\left.\begin{array}{l}R'''\\ H-\end{array}\right\} O'',$$

fournira des diamides neutres.

Enfin R''' triatomique et neutre donnera des composés amidés non acides, qui sont deux fois amides et une fois acides.

ACIDES POLYATOMIQUES.

On peut généraliser ce qui vient d'être dit à propos des acides triatomiques et supposer des acides dont la basicité serait *n*, l'atomicité de ces mêmes acides étant supérieure à *n*. En fait, il convient de reconnaître que l'on connaît très peu d'amides dérivés d'acides dont l'atomicité est élevée.

Prenons comme exemple d'amides dérivés d'acide polyatomique les amides de l'acide tartrique. Cet acide est bibasique et dialcoolique. Ses amides ont été étudiés avec soin ; il peut donc utilement servir à des considérations générales. Il donnera un tartrate neutre d'ammoniaque qui, par perte de deux molécules d'eau, donnera un amide dialcoolique :

$$\begin{array}{l}CO,OAzH^4\\ |\\ CH,OH\\ |\\ CH,OH\\ |\\ CO,OAzH^4\end{array} - 2H^2O = \underbrace{\begin{array}{l}CO,AzH^2\\ |\\ CH,OH\\ |\\ CH,OH\\ |\\ CO,AzH^2.\end{array}}_{\text{Tartramide.}}$$

Le tartrate acide, tartrate monoammoniacal, donnera :

$$\underbrace{\begin{array}{l}CO,OH\\ |\\ CHOH\\ |\\ CHOH\\ |\\ CO,AzH^2.\end{array}}_{\text{Acide tartramique.}}$$

Si l'on ne veut considérer que les composés azotés amidogénés de cet acide, théoriquement on peut supposer :

$$\begin{array}{c} CO.OH \\ | \\ CH,AzH^2 \\ | \\ CH,OH \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

Amine biacide.

$$\begin{array}{c} CO,OH \\ | \\ CH,AzH^2 \\ | \\ CH,AzH^2 \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

Diamine diacide.

$$\begin{array}{c} CO,AzH^2 \\ | \\ CH,AzH^2 \\ | \\ CH,OH \\ | \\ CO,OH \end{array}$$

Amine-amide acide.

$$\begin{array}{c} CO,AzH^2 \\ | \\ CH,AzH^2 \\ | \\ CH,AzH^2 \\ | \\ CO,OH \end{array}$$

Amide-diamine acide.

$$\begin{array}{c} CO,AzH^2 \\ | \\ CH,AzH^2 \\ | \\ CH,AzH^2 \\ | \\ CO,AzH^2 \end{array}$$

Diamine-diamide.

En considérant un acide plus simple que l'acide tartrique, soit l'acide malonique :

$$\begin{array}{c} CO,OH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH,OH \\ CO,OH, \end{array}$$

il est facile de concevoir les dérivés amidogénés de cet acide :

$$\begin{array}{c} CO,AzH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ COOH \end{array}$$

Monoamide acide de l'acide malique.

$$\begin{array}{c} CO,AzH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH,AzH^2 \\ | \\ COOH \end{array}$$

Amide-amine de l'acide malique ou asparagine.

Un exemple plus complexe que celui trouvé avec l'acide tartrique serait donné par l'acide citrique, mais nous ne nous y arrêterons pas, car la théorie de ces amides complexes se conçoit sans qu'il soit nécessaire de développer davantage. Remarquons cependant encore que dans le cas des acides polybasiques à fonction simple, tous les oxhydriles sont acides, ils ne peuvent donc donner par substitution de l'amidogène à ces oxhydriles que des amides. Si la basicité de l'acide est n, si n'OH ont été éliminés, la basicité du résidu est égale à $n-n'$.

Mais les acides polyatomiques dont la basicité est inférieure à l'atomicité donneront des composés amidés (c'est-à-dire des composés renfermant AzH^2), tantôt amides, si les AzH^2 remplacent les OH liés à un CO, soit les OH acides;

tantôt amines si les AzH^2 remplacent les OH liés à CH^2, c'est-à-dire les OH alcooliques. Enfin la substitution pourra se faire aussi bien sur les OH acides que sur les OH alcooliques, ce qui donne des amides-amines.

Avant de donner une classification abrégée des amides, classification basée sur les idées atomiques, il faut aborder l'étude générale des amides dérivés des amines et des acides, et nommés alcalamides.

III

TROISIÈME CLASSE: AMIDES DES ALCALIS ORGANIQUES.

ALCALAMIDES.

DÉFINITION DES ALCALAMIDES

Au lieu d'envisager la combinaison de l'ammoniaque avec des molécules acides, à fonction simple ou complexe, on peut envisager l'association d'une molécule d'ammoniaque avec d'autres molécules de fonction simple ou complexe. Développons cette idée: L'ammoniaque peut se combiner soit avec une molécule acide et une molécule alcoolique simultanément, ce qui constitue les alcalamides, soit avec une molécule acide et une molécule aldéhydique, ce qui engendre des amides et des alcalamides (MM. Berthelot et Jungfleisch).

D une manière plus générale on peut envisager l'association d'une molécule d'ammoniaque avec 1, 2, 3, 4 molécules oxygénées; ces 1, 2, 3, 4 molécules pouvant appartenir à des fonctions identiques ou différentes. On peut considérer de même l'association des molécules d'ammoniaque avec un système de 1, 2, 3, 4 molécules biatomiques, etc... (MM. Berthelot et Jungfleisch).

Les combinaisons obtenues entre ces différents dérivés de l'ammoniaque et les acides simples ou complexes, combinaisons accompagnées d'une élimination d'eau constituant les alcalamides, on saisit immédiatement la complexité possible de cette variété d'amides ; mais pour simplifier on peut se contenter de considérer les alcalamides comme les amides des amines.

Les alcalamides étant les amides des amines, peuvent être considérés comme les amides dérivés d'un acide et d'un alcool, l'alcool ayant été au préalable combiné à l'ammoniaque. La combinaison de l'alcool et de l'ammoniaque s'effectue avec élimination d'eau :

$$C^4H^4.H^2O^2 + AzH^3 = H^2O^2 + C^4H^4.AzH^3$$

ou

$$C^4H^7Az,$$

et l'alcali organique formé se combinant à un acide, avec élimination d'eau, donne l'alcalamide. Ces conditions de formation montrent que d'une façon générale la théorie des amides ordinaires, ou amides ammoniacaux, est applicable aux alcalamides. Cependant il y a des restrictions et des modifications à

apporter à cette théorie, en ce sens qu'une amine, l'éthylamine par exemple, peut s'écrire :

$$C^4H^4.AzH^3, \quad \text{soit} \quad C^4H^4.H^3Az,$$

ou

$$C^4H^5.H^2Az.$$

Si l'on suppose avec les atomistes que les amides les plus simples résultent de la combinaison d'un radical acide monovalent avec l'amidogène, on aura pour l'alcalamide le plus simple, R étant un radical d'acide, et R′ un radical d'alcool : R.R′HAz.

Soit pour l'alcalamide dérivé de l'éthylamine :

$$R.C^4H^5.HAz,$$

ou

$$Az\left\{\begin{array}{l}R\\C^4H^5\\H.\end{array}\right.$$

Cet amide, le plus simple possible, est, à simple inspection de la formule, un amide secondaire. Ceci suffit pour légitimer ce qui vient d'être dit plus haut, qu'il y a dans le cas des alcalamides, certaines restrictions à apporter à la théorie générale des amides.

MM. Berthelot et Jungfleisch ont posé une règle simple pour concevoir la génération et la propriété des alcalamides : « Il faut, disent-ils, remplacer l'alcali hydrogéné par l'ammoniaque et le générateur oxygéné (alcool ou aldéhyde) dont l'alcali dérive ; on fait alors la somme des divers générateurs oxygénés, tant acides qu'alcools, de façon à déterminer si l'amide est secondaire, tertiaire, etc. »

Revenons à la formule :

$$Az\left\{\begin{array}{l}R\\C^4H^5\\H.\end{array}\right.$$

Elle peut devenir par substitution d'un radical d'acide à H :

$$Az\left\{\begin{array}{l}R\\C^4H^5\\R',\end{array}\right.$$

tandis que dans les mêmes conditions l'amide :

$$Az\left\{\begin{array}{l}R\\H\\H\end{array}\right.$$

deviendrait :

$$Az\left\{\begin{array}{l}R\\R'\\H\end{array}\right. \quad \text{puis} \quad Az\left\{\begin{array}{l}R\\R'\\R',\end{array}\right.$$

et si $R = R'$ on a

$$Az \begin{cases} R \\ R \\ R. \end{cases}$$

De ces considérations résulte immédiatement que le nombre d'équivalents d'acides et autres corps oxygénés, combinés avec un seul équivalent d'alcali organique, ne peut être aussi grand avec les alcalis organiques qu'avec l'ammoniaque. La tendance à former des composés plus compliqués est en proportion exactement inverse du nombre d'équivalents de principes organiques déjà combinés à l'ammoniaque, ou, ce qui revient au même, est en raison inverse du nombre de radicaux organiques substitués à l'hydrogène de l'ammoniaque.

ISOMÉRIE DES ALCALAMIDES.

L'étude des amines a montré que différentes amines peuvent présenter même composition centésimale, avoir la même densité de vapeur et cependant n'être point identiques, soit :

$$Az \begin{cases} R \\ R \\ H \end{cases} \qquad Az \begin{cases} R' \\ H \\ H, \end{cases}$$

en supposant $R + R - H = R'$.

$$\text{Exemple : } Az \begin{cases} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ H \end{cases} \quad \text{et} \quad Az \begin{cases} C^8H^9 \\ H \\ H. \end{cases}$$

L'ordre des combinaisons successives entre un acide, l'ammoniaque et un alcool, en variant, donnera des composés différents, composés métamères qu'il convient de considérer.

Composés métamères. — Les mêmes corps combinés suivant des ordres de combinaisons successives variables, sont distincts non seulement par leur mode de formation, mais aussi par leur décomposition.

Ces corps dits métamères reproduisent leurs générateurs successifs dans un ordre différent, ordre en rapport avec l'ordre de formation. Citons comme exemple la combinaison de l'ammoniaque avec l'alcool et l'acide oxalique.

On peut combiner l'ammoniaque avec l'alcool et l'acide oxalique suivant deux ordres différents :

1°

$$AzH^3 + C^4H^2O^8 - H^2O^2 = \underbrace{C^4H^3AzO^6}_{\text{Acide oxamique}}.$$

$$\underbrace{C^4H^3AzO^6}_{\text{Acide oxamique.}} + C^4H^6O^2 - H^2O^2 = \underbrace{C^8H^7AzO^6}_{\text{Éther oxamique.}}$$

2° $AzH^3 + C^4H^6O^2 - H^2O^2 = \underbrace{C^4H^7Az}_{\text{Éthyl-amine.}}$

$$C^4H^7Az + C^4H^2O^8 - H^2O^2 = \underbrace{C^8H^7AzO^6}_{\text{Acide oxaléthylamique.}}.$$

Ces deux corps sont tout à fait distincts par leurs propriétés. Sous l'influence des alcalis, l'éther oxamique reproduit d'abord l'alcool et l'acide oxamique, tandis que l'acide oxaléthylamique reproduit l'éthylamine et l'acide oxalique.

Composés isomères. — On a dit aussi que des alcalamides isomères dérivant d'amines, tels que

$$Az \begin{cases} R \\ R \\ H \end{cases} \quad \text{et} \quad Az \begin{cases} R' \\ H \\ H, \end{cases}$$

dans lesquelles R+R—H = R′, pouvaient exister.

Revenons sur cette question de l'isomérie des alcalamides : on peut dire encore que les alcalamides sont des amides dans lesquels un atome ou deux atomes du groupe AzH^2 sont remplacés par des radicaux alcooliques. Une autre hypothèse est possible : on peut en effet supposer aussi que le radical alcoolique méthyle, éthyle, etc., est substitué dans le groupement acide et non dans le groupe AzH^2. Cette espèce de composés constitue le groupe des *améthanes*.

Citons quelques exemples qui représentent la constitution des composés différents possibles et qui feront ressortir leur caractères différentiels :

1° At... $\underbrace{\begin{matrix} CO - OC^2H^5 \\ | \\ CO - OC^2H^5 \end{matrix}}_{\text{Éther oxalique.}} + 2\,Az \underbrace{\begin{cases} H \\ H \\ C^2H^5 \end{cases}}_{\text{Éthylamine.}} = \underbrace{2\,C^2H^6O}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{\begin{matrix} CO - AzHC^2H^5 \\ | \\ CO - AzHC^2H^5. \end{matrix}}_{\text{Diéthyloxamine.}}$

2° On peut avoir aussi les monamides acides, alcalamides acides :

$$\text{At...} \underbrace{\begin{matrix} CO - OH \\ | \\ CO - OAzH^3.C^2H^5 \end{matrix}}_{\text{Oxalate d'éthylamine.}} - H^2O = \underbrace{\begin{matrix} CO - OH \\ | \\ CO - AzH.C^2H^5. \end{matrix}}_{\text{Acide éthyloxamique.}}$$

3° L'acide éthyloxamique est un alcalamide acide différent du composé nommé *oxaméthane*. L'oxaméthane rentre, en effet, dans le groupe des améthanes dont la constitution a été indiquée :

$$\text{At...} \underbrace{\begin{matrix} CO - OC^2H^5 \\ | \\ CO - O.C^2H^5 \end{matrix}}_{\text{Éther oxalique.}} + AzH^3 = \underbrace{C^2H^6O}_{\text{Alcool éthylique.}} + \underbrace{\begin{matrix} CO - AzH^2 \\ | \\ CO - O,C^2H^5. \end{matrix}}_{\text{Oxaméthane.}}$$

4° On constate facilement que les isomères indiqués à 2° et 3° présentent des réactions différentes.

En effet on a, ou :

$$\text{At...}\ \underbrace{\begin{matrix}\text{CO}-\text{OH}\\ |\\ \text{CO}-\text{AzHC}^2\text{H}^5\end{matrix}}_{\substack{\text{Acide}\\ \text{éthyloxamique.}}} + 2\text{KOH} = \underbrace{\begin{matrix}\text{CO}-\text{OK}\\ |\\ \text{CO}-\text{OK}\end{matrix}}_{\substack{\text{Oxalate}\\ \text{de potassium.}}} + \underbrace{\text{Az}\left\{\begin{matrix}\text{H}\\ \text{H}\\ \text{C}^2\text{H}^5\end{matrix}\right.}_{\text{Éthylamine.}},$$

ou :

$$\text{At...}\ \underbrace{\begin{matrix}\text{CO}-\text{AzH}^2\\ |\\ \text{CO}-\text{O.C}^2\text{H}^5\end{matrix}}_{\text{Oxaméthane.}} + 2\text{KOH} = \underbrace{\text{C}^2\text{H}^6\text{O}}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{\begin{matrix}\text{CO}-\text{OK}\\ |\\ \text{CO}-\text{OK}\end{matrix}}_{\substack{\text{Oxalate}\\ \text{de potassium neutre.}}} + \text{Az}\left\{\begin{matrix}\text{H}\\ \text{H}\\ \text{H.}\end{matrix}\right.$$

DIVISIONS DES ALCALAMIDES

Cette division sera copiée sur celle des amides. Mais le mode de formation des amines conduit immédiatement à admettre que l'alcalamide le plus simple doit être considéré comme un monoalcalamide secondaire, puisqu'il contient l'acide et l'alcool qui, combinés à l'ammoniaque, ont formé l'amine.

MONOALCALAMIDES.

MONOALCALAMIDES SECONDAIRES.

D'une manière générale on forme ces amides en employant les procédés indiqués pour préparer les amides primaires, en substituant à l'ammoniaque une amine primaire.

Développons cette notion générale avant de formuler les procédés de préparations : les monoamines monosubstituees se rapprochent très nettement de l'ammoniaque. Ceci permet de prévoir que les conditions de formation des alcalamides qui en dérivent se rapprocheront beaucoup des conditions de formation des monoamides primaires.

Si l'on se place au point de vue atomique, une monamine est AzH^2R; un sel de cette amine est : $\text{R'CO}^2\text{H,AzH}^2\text{R}$, et l'on aura par déshydratation :

$$\text{R'CO}^2\text{H,AzH}^2\text{R} - \text{H}^2\text{O} = \text{R'CO,AzHR}.$$

L'acétate de monométhylamine et son amide seraient donc :

$$\underbrace{\text{CH}^3\text{CO}^2\text{H,AzH}^2\text{CH}^3}_{\text{Acétate de méthylamine.}} - \text{H}^2\text{O} = \underbrace{\text{CH}^3\text{,CO,AzHCH}^3}_{\text{Monométhylacétamide.}}.$$

L'eau à l'ébullition dédouble ces amides en acide et en amine ; elle agit plus facilement que sur les amides ordinaires.

De même que par les chlorures acides et l'ammoniaque il y a formation d'amide, de même une amine donne un alcalamide :

$$\underbrace{R'CO,Cl}_{\text{Chlorure acide.}} + \underbrace{AzH^2R}_{\text{Amine.}} = HCl + \underbrace{R'CO,AzHR''}_{\text{Alcalamide.}}.$$

Par réaction des amines et des éthers composés, on a :

$$\underbrace{R,CO,OR'}_{\text{Éther composé.}} + \underbrace{AzH^2R''}_{\text{Amine.}} = \underbrace{R'OH}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{R,CO.AzHR''}_{\text{Alcalamide.}}.$$

De même que le cyanate d'ammoniaque se transforme spontanément en urée, de même les cyanates d'amines donnent des urées composées :

$$\underbrace{CAzOH,AzH^3}_{\text{Cyanate d'ammoniaque.}} = \underbrace{CO \left< \begin{matrix} AzH^2 \\ AzH^2 \end{matrix} \right.}_{\text{Urée.}}$$

$$\underbrace{CAzOH,AzH^2R}_{\text{Cyanate d'amine.}} = \underbrace{CO \left< \begin{matrix} AzH^2 \\ AzHR. \end{matrix} \right.}_{\text{Urée composée.}}$$

Formation. — Les procédés de formation de monoalcalamides secondaires sont :

1° L'action de la chaleur sur un sel d'une amine primaire : il y a séparation d'eau et formation d'un alcalamide. C'est ainsi que le benzoate de phénylammonium donne de l'eau et de la phénylbenzamide ou benzanilide.

En maintenant à l'ébullition pendant une heure un mélange à molécules égales d'aniline et d'acide acétique cristallisable, on obtient de la phénylacétamide ou acétanilide :

$$\text{Éq...}\quad C^{12}H^7Az + C^4H^4O^4 = H^2O^2 + C^{12}H^5.AzH.C^4H^3O^2,$$

qu'on peut écrire :

$$\left. \begin{matrix} C^{12}H \\ C^4H^3O^2 \\ H \end{matrix} \right\} Az.$$

2° Par action d'un éther ammoniacal sur un éther composé d'acide monobasique :

$$\text{Éq...}\quad \underbrace{C^4H^4(C^4H^4O^4)}_{\text{Éther acétique.}} + \underbrace{C^4H^7Az}_{\text{Éthylamine.}} = \underbrace{C^4H^2.C^4H^7Az.O^2}_{\text{Éthylacétamide.}} + C^4H^6O^2.$$

3° L'action d'un chlorure acide, le chlorure acétique par exemple, ou d'un anhydride, soit de l'acide acétique anhydre sur une amine :

$$\text{Éq}\ldots\ \underbrace{2(C^4H^7Az)}_{\text{Éthylamine.}} + C^4H^3ClO^2 = \underbrace{C^4H^2.C^4H^7Az.O^2}_{\text{Éthylacétamide.}} + C^4H^7Az.HCl.$$

$$\underbrace{2(C^{12}H^7Az)}_{\text{Aniline.}} + C^8H^6O^6 = \underbrace{C^4H^2(C^{12}H^7Az)O^2}_{\text{Acétanilide ou phénylacétamide.}} + \underbrace{C^4H^4.C^{12}H^7Az.O^4}_{\text{Acétate d'aniline.}}$$

4° L'action des acides monobasiques sur les éthers cyaniques.

5° La distillation d'une amine primaire avec un acide. Exemple : acide oxalique et aniline. Ce procédé se confond avec le premier mode de formation, c'est-à-dire chauffer un sel d'amine, soit chauffer un oxalate d'aniline neutre, car un excès d'acide oxalique donnerait de l'acide oxanilique absolument comme l'oxalate acide d'ammoniaque donne l'acide oxamique.

Propriétés. — Les alcalamides secondaires sont des corps peu solubles ou insolubles dans l'eau, neutres, cristallisables. Traités par les acides ou les alcalis dans les mêmes conditions que les amides, ils fixent comme eux les éléments de l'eau et donnent les mêmes produits de décomposition à cette différence près, que l'ammoniaque est remplacée par une amine ou éther ammoniacal. Cependant les alcalamides contenant du cyanogène possèdent des propriétés spéciales qui sont indiquées dans la série cyanique.

MONOALCALAMIDES SECONDAIRES MÉTALLIQUES.

On peut supposer que dans un monoamide primaire $\left.\begin{matrix}R\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$, le second équivalent d'hydrogène est remplacé par un métal monovalent M ; il en résulte un composé $\left.\begin{matrix}R\\M\\H\end{matrix}\right\}Az$, qu'on peut rapprocher des monoalcalamides secondaires dont on vient de parler et qualifier monoalcalamide secondaire métallique.

Ces composés furent considérés comme des sels d'amides (Gerhardt).

Tel est le sulfophénylamidate d'argent :

$$\left.\begin{matrix}(C^{12}H^5S^2O^4)'\\Ag\\H\end{matrix}\right\}Az.$$

On les obtient généralement en faisant agir directement les monamides primaires sur les oxydes métalliques.

Sous l'influence des acides ils régénèrent les amides primaires dont ils

dérivent : le métal et l'hydrogène basique de l'acide se remplaçant réciproquement, soit :

$$\left.\begin{array}{l}R\\M\\H\end{array}\right\}Az + HCl = \left.\begin{array}{l}R\\H\\H\end{array}\right\}Az + MCl.$$

Les chlorures des radicaux organiques s'emparent de l'argent dans les alcalamides argentiques et le radical monovalent acétyle, benzoyle, etc..., se substitue à l'argent, soit :

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r}(C^{12}H^5S^2O^4)'\\Ag\\H\end{array}\right\}Az}_{\text{Sulfophénylamidate d'argent.}} + \underbrace{C^4H^3ClO^2}_{\text{Chlorure acétique.}} = AgCl + \underbrace{\left.\begin{array}{r}(C^{12}H^5S^2O^4)'\\C^4H^3O^{2\prime}\\H\end{array}\right\}Az}_{\text{Azoture de sulfophényle d'acétyle et d'hydrogène.}}$$

ou diamide sulfophényl-acétique.

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r}(C^{12}H^5S^2O^4)'\\Ag\\H\end{array}\right\}Az}_{\text{Sulfophénylamidate d'argent.}} + \underbrace{C^{14}H^5ClO^2}_{\text{Chlorure benzoïque.}} = AzCl + \underbrace{\left.\begin{array}{r}(C^{12}H^5S^2O)^{4\prime}\\C^{14}H^5O^{2\prime}\\H\end{array}\right\}Az.}_{\text{Azoture de sulfophényle de benzoyle et d'hydrogène.}}$$

MONOALCALAMIDES TERTIAIRES.

Il existe différents monoalcalamides tertiaires.

1° Un premier groupe comprend des alcalamides tertiaires qui peuvent se rattacher à *deux* types ; dans le *premier type* α deux équivalents d'hydrogène sont remplacés par deux équivalents d'acide monoatomique, et le troisième par un radical d'hydrocarbure :

$$Az\left\{\begin{array}{l}R'\\R''\\r.\end{array}\right.$$

Dans le *second type* β, il y a deux équivalents d'hydrogène qui sont remplacés par un radical diatomique, le troisième étant toujours remplacé par un radicale d'hydrocarbure :

$$Az\left\{\begin{array}{l}R\\r.\end{array}\right.$$

Les composés α s'obtiennent en faisant réagir un chlorure acide sur un alcalamide secondaire :

$$C^{12}H^5ClO^2 + Az\left\{\begin{array}{l}C^4H^3O^2\\C^4H^5\\H\end{array}\right. = HCl + \underbrace{Az\left\{\begin{array}{l}C^{14}H^5O^2\\C^4H^3O^3\\C^4H^5.\end{array}\right.}_{\text{Éthylbenzoylacétamide.}}$$

2° Par la réaction d'un acide monoatomique anhydre sur les éthers cyaniques :

$$2\,C^4H^3O^3 + C^2AzO,C^2H^3,O = C^2O^4 + \underbrace{Az\left\{\begin{matrix}C^2H^3\\C^4H^3O^2\\C^4H^3O^2.\end{matrix}\right.}_{\text{Méthyldiacétamide.}}$$

Les composés β, c'est-à-dire ceux qui se rattachent au type $Az\left\{\begin{matrix}R''\\r\end{matrix}\right.$, s'obtiennent par action des monamines primaires sur les acides diatomiques anhydres.

Traités par l'ammoniaque ces composés donnent naissance au sel ammoniacal d'un acide amidé.

Tous ces monoalcalamides tertiaires sont des corps neutres qui ne se combinent ni aux amides, ni aux bases. On peut les obtenir encore en remplaçant les anhydrides des acides bibasiques par ces acides eux-mêmes, et peut-être par les chlorures correspondants :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^{12}H^5\\H^2\end{matrix}\right\}Az}_{\text{Aniline.}} + \underbrace{C^{20}H^{14}O^6}_{\text{Anhydride camphorique.}} = H^2O^2 + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^{12}H^5\\C^{20}H^{14}O^{4''}\end{matrix}\right\}Az.}_{\text{Phénylcamphorimide.}}$$

$$C^{12}H^7Az + \underbrace{C^{20}H^{16}O^8}_{\text{Acide camphorique.}} = 2\,H^2O^2 + \left.\begin{matrix}C^{12}H^5\\C^{20}H^{14}O^{4''}\end{matrix}\right\}Az.$$

2° Un second groupe comprend des monoalcalamides dans lesquels H^2 est remplacé par 2 radicaux positifs, soit méthyle, éthyle, phényle, etc..., et H par 1 radical-négatif, soit un radical d'acide. On ne connaît comme représentant ce groupe que des alcalamides dans lesquels H est remplacé par C^2Az.

Ces corps ont été préparés par MM. Cahours et Cloëz en faisant réagir le chlorure de cyanogène sur les monamines secondaires. Exemple :

$$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^{12}H^5\\H\end{matrix}\right\}Az + C^2Az,Cl = \underbrace{\left.\begin{matrix}C^2H^2\\C^{12}H^5\\C^2Az\end{matrix}\right\}Az}_{\text{Éthylphénylcyanamide.}} + HCl.$$

$$\underbrace{(C^2H^2)(C^2H^2)AzH^3}_{\text{Diméthylamine.}} + C^2AzCl = (C^2H^2)(C^2H^2)C^2Az,AzH^2 + HCl,$$

ou

$$\underbrace{C^6H^6Az^2}_{\text{Diméthylcyanamide.}} + HCl.$$

Ces corps sont liquides, volatils sans décomposition. Les acides et les alcalis

les attaquent sous l'influence de la chaleur, en régénérant un amide secondaire et de l'acide cyanique :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\\C^2Az\end{matrix}\right\}}_{\text{Diméthyl-cyanamide.}} Az + H^2O^2 = \underbrace{\left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\\H\end{matrix}\right\}}_{\text{Diméthylamine.}} Az + \underbrace{C^2AzO,HO.}_{\text{Acide cyanique.}}$$

Mais l'acide cyanique ne pouvant exister dans ces conditions, il en résulte de l'ammoniaque et de l'acide carbonique :

$$C^2AzO,HO + H^2O^2 = AzH^3 + C^2O^4.$$

3° Un troisième groupe est constitué par des alcalamides dans lesquels un métal remplace l'hydrogène de l'ammoniaque.

Ces *alcalamides tertiaires métalliques* se forment quand on fait réagir un amide secondaire du genre imide, sur un oxyde métallique :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^8H^4O^{4\prime\prime}\\H\end{matrix}\right\}Az}_{\text{Succinimide.}} + AgO = HO + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^8H^4O^{4\prime\prime}\\Ag\end{matrix}\right\}Az.}_{\text{Succinimide argentique.}}$$

Ils présentent la même réaction que les monoalcalamides secondaires métalliques : ils sont détruits par les acides avec régénération de l'amide primitif.

Les chlorures acides les transforment en chlorures métalliques et en amides tertiaires.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^8H^4O^{4\prime\prime}\\Ag\end{matrix}\right\}Az}_{\text{Succinimide argentique.}} + C^{14}H^5ClO^2 = AgCl + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^8H^4O^{4\prime\prime}\\C^{14}H^5O^{2\prime}\end{matrix}\right\}Az.}_{\text{Azoture de succinyle et de benzoyle.}}$$

DIALCALAMIDES.

Lorsque dans la préparation des diamides on remplace l'ammoniaque par un éther ammoniacal, on obtient des amides dans lesquels l'hydrogène de l'amidogène est totalement ou partiellement remplacé par des radicaux d'alcools.

Ces dialcalamides, comme les diamides auxquels nous les comparons, dérivent du type condensé Az^2H^6.

Citons un exemple, soit l'éther oxalique et l'éthylamine, on aura :

$$\text{Éq...}\quad C^4(C^4H^5)^2O^8 + 2(AzH^2C^4H^5) = 2\,C^4H^6O^2 + \underbrace{C^4(AzHC^4H^5)^2O^4}_{\text{Diéthyloxamide.}}$$

$$\text{At}\ldots \begin{matrix} CO - OC^2H^5 \\ | \\ CO - OC^2H^5 \end{matrix} + 2\,Az \left\{ \begin{matrix} C^2H^5 \\ H^2 \end{matrix} \right. = 2\,C^2H^6O + \underbrace{\begin{matrix} CO - AzH,C^2H^5 \\ | \\ CO - AzH,C^2H^5 \end{matrix}}_{\text{Diéthyloxamide.}}$$

ou

$$Az^2 \left\{ \begin{matrix} (CO)^2 \\ (C^2H^5)^2 \\ H^2. \end{matrix} \right.$$

Pour voir quelles sont les différentes espèces de dialcalamides qui peuvent exister, il suffit de remarquer que si dans une des molécules d'ammoniaque, un H était remplacé par un résidu d'alcool, il en résulterait une amine primaire; si dans la seconde molécule d'ammoniaque un H est remplacé par un résidu d'acide il en résulte un amide, mais cet amide et l'amine ne sauraient se souder pour donner une molécule condensée, c'est-à-dire un dialcalamide. Il ne peut donc exister de dialcalamides de la formule

$$Az^2 \left\{ \begin{matrix} RR' \\ H^2 \\ H^2, \end{matrix} \right.$$

qui seraient des dialcalamides primaires. On aurait alors simplement :

$$Az \left\{ \begin{matrix} R \\ H \\ H \end{matrix} \right. \quad \text{et} \quad Az \left\{ \begin{matrix} R' \\ H \\ H. \end{matrix} \right.$$

La liaison entre les deux molécules d'ammoniaque ne pourra se produire qu'au moyen d'un radical bivalent, ce radical étant un radical d'acide. Supposons dans la seconde molécule d'ammoniaque, un H remplacé par un radical d'alcool, on aura une amine. La soudure de ces deux molécules donnera un dialcalamide qui ne sera point un dialcalamide secondaire, mais simplement un dialcalamide semi-secondaire.

La formule générale de ces composés est :

$$\begin{matrix} Az \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right. \\ R'' \\ Az \left\{ \begin{matrix} R' \\ H \end{matrix} \right. \end{matrix} \quad \text{ou} \quad Az^2 \left\{ \begin{matrix} R'' \\ HR' \\ H^2. \end{matrix} \right.$$

On peut supposer H^2 remplacé par un radical diatomique, résidu d'acide, et H^2 remplacé par deux résidus d'alcool, ces résidus étant monovalents; on aura un alcalamide secondaire :

$$Az^2 \left\{ \begin{matrix} R'' \\ R'R' \\ H^2. \end{matrix} \right.$$

Mais on peut supposer aussi un résidu d'alcool bivalent et deux résidus d'acide

monovalents, soit R″al résidu d'alcool, R'ac résidu d'acide, on aura encore un alcalamide secondaire:

$$Az^2 \left\{ \begin{array}{l} R''al \\ R'ac,R'ac \\ H^2. \end{array} \right.$$

De plus on peut supposer R″al bivalent et R″ac également bivalent on a :

$$Az^2 \left\{ \begin{array}{l} R''al \\ R''ac \\ H^2. \end{array} \right.$$

On peut supposer l'existence de :

$$Az^2 \left\{ \begin{array}{l} R'' \\ R'R' \\ HR \end{array} \right. \quad Az^2 \left\{ \begin{array}{l} R''al \\ R'ac,R'ac \\ HR \end{array} \right. \quad Az^2 \left\{ \begin{array}{l} R''al \\ R''ac \\ HR. \end{array} \right.$$

Ces trois séries de composés sont des dialcalamides semi-tertiaires.
Enfin on peut avoir :

$$Az^2 \left\{ \begin{array}{l} R'' \\ R'R' \\ RR \end{array} \right. \quad Az^2 \left\{ \begin{array}{l} R''al \\ R'ac,R'ac \\ RR \end{array} \right. \quad Az^2 \left\{ \begin{array}{l} R''al \\ R''ac \\ R''. \end{array} \right.$$

Ces derniers composés sont dialcalamides tertiaires.

Dialcalamides semi-secondaires. — On connaît l'éthyloxamide qu'on peut écrire :

$$\left. \begin{array}{r} (2C^2O^2)'' \\ C^4H^5,H \\ H^2 \end{array} \right\} Az^2,$$

et des urées composées primaires.

Dialcalamides secondaires. — R″ étant un radical diatomique d'acide, et R′ un radical d'alcool, les dialcalamides secondaires peuvent être :

$$Az^2 \left\{ \begin{array}{l} R'' \\ R'R' \\ H^2. \end{array} \right.$$

Ils se préparent au moyen des procédés généraux qui ont servi à préparer les diamides.

Formation. — 1° On chauffe le sel neutre formé par une amine primaire et un acide bibasique :

$$\underbrace{C^4H^2O^8,2(AzH^2C^2H^3)}_{\text{Oxalate de méthylamine.}} = 2H^2O^2 + \underbrace{C^4H^8Az^2O^4}_{\text{Diméthyl-oxamide.}}$$

$$\left.\begin{matrix}(C^2O^2)'' \\ (H,C^2H^3,H^2Az)^2\end{matrix}\right\} O^2 = 2H^2O^2 + \left.\begin{matrix}(C^2O^2)'' \\ (C^2H^3)^2 \\ H^2\end{matrix}\right\} Az^2.$$

2° On fait réagir les amines primaires sur les chlorures de radicaux acides diatomiques :

$$4(R',AzH^2) + C^2O^2Cl^2 = 2[R'AzH^2,HCl] + \left.\begin{matrix}(C^2O^2)'' \\ R'^2 \\ H^2\end{matrix}\right\} Az^2.$$

3° On fait réagir une monamine primaire sur l'éther neutre d'un acide bibasique :

$$\underbrace{C^4(C^4H^5)^2O^8}_{\text{Oxalate diéthylique ou éther éthyloxalique neutre.}} + \underbrace{2(R',AzH^2)}_{\text{Amine primaire.}} = 2C^4H^4O^2 + \left.\begin{matrix}2C^2O^2 \\ 2R' \\ H^2\end{matrix}\right\} Az^2.$$

4° Parmi les dialcalamides secondaires on doit ranger les urées composées, ou plus exactement les urées dialcooliques. Bien que l'indication de leurs conditions de formation semble répondre à un cas un peu spécial, il paraît utile d'en parler ici, afin de donner des idées plus complètes et partant plus exactes sur les dialcalamides secondaires.

Ces dialcalamides secondaires spéciaux s'obtiennent :

(*a*) Par action de l'eau sur les éthers cyaniques :

$$\underbrace{2(C^2O^2AzC^4H^5)}_{\text{Éther cyanique.}} + H^2O^2 = C^2O^4 + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^2O^{2''} \\ 2C^4H^5 \\ H^2\end{matrix}\right\} Az^2}_{\text{Diéthylurée.}}.$$

(*b*) Par action d'une amine primaire sur le même éther cyanique :

$$R'AzH^2 + C^2O^2Az,C^4H^5 = C^2H^2,C^4H^5,R'.O^2,$$

soit l'éthylamine et le cyanate d'éthyle :

$$\text{Éq...}\ C^4H^5,H^2Az + C^2O^2Az,C^4H^5 = \underbrace{C^2H^2(C^4H^5)^2Az^2O^2}_{\text{Diéthylurée.}}.$$

$$\text{At...}\ \left.\begin{matrix}H \\ H \\ C^2H^5\end{matrix}\right\} Az + CO\text{-}AzC^2H^5 = \left.\begin{matrix}CO'' \\ 2C^2H^5 \\ H^2\end{matrix}\right\} Az \text{ ou } CO\begin{matrix}\diagup AzHC^2H^5 \\ \diagdown AzHC^2H^5.\end{matrix}$$

Vraisemblablement quand une urée dialcoolique se forme par action de l'eau (*a*), la réaction se passe en deux temps. Une molécule d'éther cyanique se transforme d'abord en monamine primaire et gaz carbonique, puis la monamine primaire formée réagit sur une molécule d'éther éthylcyanique.

(*c*) On peut encore prévoir qu'une monamine secondaire et l'acide cyanique donneront une urée dialcoolique :

$$\text{Éq...}\quad C^2O^2AzH + (C^4H^5)^2HAz = C^2H^2(C^4H^5)^2Az^2O^4.$$

$$\text{At...}\quad COAzH + Az\begin{cases} H \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{cases} = CO\begin{cases} Az(C^2H^5)^2 \\ AzH^2. \end{cases}$$

Cet amide est différent comme constitution des amides obtenus par les procédés précédents (*a* et *b*).

Propriétés. — Les dialcalamides secondaires de cette classe, sous l'influence des alcalis bouillants, régénèrent l'amine et le sel alcalin dont le résidu acide diatomique dérive :

$$\left.\begin{matrix} R'' \\ R'R' \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2 + 2KHO^2 = R''O^2,K^2O^2 + 2(R'H^2Az).$$

Les urées dialcooliques donneront des produits différents de décomposition, ces produits étant liés à la constitution de l'urée composée elle-même. En effet on peut avoir en représentant la réaction en formules atomiques :

$$CO\begin{cases} AzHR' \\ AzHR' \end{cases} + 2KOH = CO^3K^2 + \underbrace{Az\begin{cases} H \\ H \\ R' \end{cases}}_{\text{Amine primaire.}} + \underbrace{Az\begin{cases} H \\ H \\ R'. \end{cases}}_{\text{Amine primaire.}}$$

ou :

$$CO\begin{cases} AzR'^2 \\ AzH^2 \end{cases} + 2KOH = CO^3K^2 + \underbrace{AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}} + \underbrace{Az\begin{cases} H \\ R' \\ R' \end{cases}}_{\text{Amine secondaire.}}$$

En supposant à l'urée la formule de constitution :

$$CO\begin{cases} AzH^2 \\ AzH^2, \end{cases}$$

ces différentes réactions s'expliquent, les 2H étant remplacés soit dans un groupement AzH^2 seulement, ou le remplacement de 1H étant fait dans chaque groupement.

R″ peut être un radical diatomique d'alcool et R′ un radical monobasique d'alcool. La formule de ces dialcalamides secondaires est :

$$Az^2 \left\{ \begin{array}{l} R'R' \\ R'' \\ H^2. \end{array} \right.$$

En fait, on ne connaît point d'alcalamide répondant à cette formule ; mais il existe des alcalamides dans lesquels R″ bivalent est remplacé par un métal. Tel est le composé suivant :

$$Az^2 \left\{ \begin{array}{l} (C^{14}H^5O^2)^2 \\ Hg^2 \\ H^2, \end{array} \right.$$

qui résulte de l'action de l'oxyde de mercure sur le benzamide :

$$\underbrace{2\,C^{14}H^7AzO^2}_{\text{Benzamide.}} + 2\,HgO = H^2O^2 + \left. \begin{array}{r} (C^{14}H^5O^2)^2 \\ Hg^2 \\ H^2 \end{array} \right\} Az^2.$$

$$\text{At}\ldots\ 2(C^7H^5O.H^2Az) + Hg''O = \left. \begin{array}{r} (C^7H^5O)^2 \\ Hg'' \\ H^2 \end{array} \right\} Az^2 + H^2O.$$

Les acides les décomposent en s'emparant du métal et en régénérant le composé azoté primitif, car les deux Az ne sont plus liés par le corps bivalent, lequel est ici Hg″ :

$$\text{At}\ldots\ \left. \begin{array}{r} (C^7H^5O)^2 \\ Hg'' \\ H^2 \end{array} \right\} Az^2 + 2\,HCl = HgCl^2 + 2\left[\left. \begin{array}{r} C^7H^5O \\ H \\ H \end{array} \right\} Az \right].$$

Dialcalamides semi-tertiaires. — On conçoit l'existence possible de ces alcalamides et leur constitution s'établirait en vertu de considérations déjà invoquées.

Dialcalamides tertiaires. — Nous ne nous arrêterons point longuement à ces composés. D'après la théorie, ils contiendront forcément un radical bivalent. Théoriquement, ils répondront aux formules suivantes :

$$Az^2 \left\{ \begin{array}{l} R'' \\ R'^4 \end{array} \right. \quad Az^2 \left\{ \begin{array}{l} R'' \\ R'' \\ R'^2 \end{array} \right. \quad Az^2 \left\{ \begin{array}{l} R'' \\ R'' \\ R'' \end{array} \right. \quad Az^2 \left\{ \begin{array}{l} R'''' \\ R'^2 \end{array} \right. \quad Az^2 \left\{ \begin{array}{l} R'''' \\ R''. \end{array} \right.$$

La tétréthylurée répond au type :

$$Az^2 \left\{ \begin{array}{l} R'' \\ R'^4. \end{array} \right.$$

La formule est en effet :

$$Az^2 \left\{ \begin{array}{l} (C^2O^2)'' \\ (C^4H^5)^4, \end{array} \right.$$

qu'on peut écrire en atomes :

$$CO \left\langle \begin{matrix} Az(C^2H^5)^2 \\ Az(C^2H^5)^2. \end{matrix} \right.$$

L'éthylène disulfocarbamide répond à :

$$Az^2 \left\{ \begin{matrix} R'' \\ R'' \\ R''. \end{matrix} \right.$$

Sa formule est :

$$Az^2 \left\{ \begin{matrix} (C^2S^2)''^2 \\ (C^4H^4)''. \end{matrix} \right.$$

Le diphénylcyanamide répond à :

$$Az^2 \left\{ \begin{matrix} R'''' \\ R'^2. \end{matrix} \right.$$

Sa formule est :

$$\text{Éq...} \quad Az^2 \left\{ \begin{matrix} C^2 \\ (C^{12}H^5)^2. \end{matrix} \right.$$

$$\text{At...} \quad Az^2 \left\{ \begin{matrix} C'''' \\ (C^6H^5)^2, \end{matrix} \right. \quad \text{ou} \quad C \left\langle\!\left\langle \begin{matrix} Az - C^6H^5 \\ Az - C^6H^5. \end{matrix} \right.\right.$$

TRIALCALAMIDES.

Les trialcalamides dérivent de trois molécules d'ammoniaque. Ces composés sont peu connus.

On connaît cependant des trialcalamides secondaires : 3 H^2 sont remplacés par des radicaux ; ou encore on peut supposer un sel neutre d'acide tribasique et d'amine, soit un sel de l'acide citrique et de l'aniline. Un tel citrate, privé de 3 H^2O^2, donnerait un trialcalamide secondaire.

On aurait un trialcalamide tertiaire en supposant 9H remplacés. Les cyanurates trialcooliques constituent cette sorte d'alcalamides, et ces alcalamides ne contiennent plus d'hydrogène typique. On peut supposer encore l'existence d'alcalamides intermédiaires.

Citons quelques exemples :

$$\text{Éq...} \quad \underbrace{C^{12}H^8(C^{12}H^5,AzH^2)^3O^{14}}_{\text{Citrate d'aniline.}} = 3\,H^2O^2 + \underbrace{C^{48}H^{23}Az^3O^8}_{\text{Triphényl-citramide.}}$$

ou :

$$\text{At...} \quad \underbrace{\left. \begin{matrix} (C^6H^4O^3,OH)''' \\ (C^6H^5,H^3Az)^3 \end{matrix} \right\} O^3}_{\text{Citrate d'aniline.}} = 3\left(\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\rangle O) + \underbrace{\left. \begin{matrix} (C^6H^4O^3,OH)''' \\ (C^6H^5)^3 \\ H^3 \end{matrix} \right\} Az^3.}_{\text{Triphénylcitramide.}}$$

On peut avoir de même un triphénylphosphamide :

$$\text{At.}\ \left.\begin{matrix}(PO)''' \\ (C^6H^5)^3 \\ H^3\end{matrix}\right\} Az^3.$$

Le trinaphtylphosphamide serait :

$$\text{At...}\ \left.\begin{matrix}(PO)''' \\ (C^{10}H^7)^3 \\ H^3\end{matrix}\right\} Az^3.$$

Il se forme par action de l'oxychlorure de phosphore sur l'aniline et la naphthylamine (Hugo Schiff).

Aux trialcalamides, M. Naquet rattache la mélaniline que Hofmann considère comme une diphénylcyanodiamine, ainsi que la triphénylcyanodiamine de Hofmann.

La formule de la mélaniline est :

$$\begin{matrix}\text{Éq...}\ C^{26}H^{13}Az^3, \\ \text{At...}\ C^{13}H^{13}Az^3,\end{matrix}$$

que Hofmann écrit :

$$\text{At.}\ \left.\begin{matrix}CAz \\ (C^6H^5)^2 \\ H^3\end{matrix}\right\} Az^2.$$

Or, tous ces radicaux sont monovalents, ce qui n'explique pas la soudure des 2 Az.

M. Naquet préfère écrire :

$$\text{At.}\ \left.\begin{matrix}C'''' \\ (C^6H^5)^2 \\ H^3\end{matrix}\right\} Az^3.$$

Si l'on ne veut point s'arrêter, une fois dans le domaine des considérations théoriques, on pourrait supposer aussi :

$$\text{At...}\ C^{13}H^{13}Az^3 = \left.\begin{matrix}CAzH'' \\ (C^6H^5)^2 \\ H^2\end{matrix}\right\} Az^2,$$

c'est-à-dire :

$$H - C \equiv Az \begin{matrix} \diagup Az \begin{matrix}\diagup (1) \\ \diagdown (2)\end{matrix} \\ \diagdown Az \begin{matrix}\diagup (3) \\ \diagdown (4).\end{matrix}\end{matrix}$$

Les radicaux monovalents et l'hydrogène étant en 1, 2, 3 et 4.

La triphénylcyanodiamine de Hofmann, que ce chimiste écrit :

$$\text{At...}\ \left.\begin{matrix}\text{CAz}\\ (\text{C}^6\text{H}^5)^3\\ \text{H}^2\end{matrix}\right\}\text{Az}^2,$$

est donc pour M. Naquet un *trialcalamide intermédiaire :*

$$\text{At...}\ \left.\begin{matrix}\text{C}''''\\ (\text{C}^6\text{H}^5)^3\\ \text{H}^2\end{matrix}\right\}\text{Az}^3.$$

Mais on vient de voir qu'on pourrait supposer encore :

$$\left.\begin{matrix}\text{CAzH}''\\ (\text{C}^6\text{H}^5)^2\\ \text{C}^6\text{H}^5\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{Az}^2,$$

en considérant Az du groupe HCAz comme pentavalent.

L'acide cyanurique :

$$\begin{matrix}\text{Éq...}\ (\text{C}^2\text{AzHO}^2)^3,\\ \text{At...}\ (\text{CAzHO})^3,\end{matrix}$$

est assimilé par M. Naquet aux triamides : c'est un triamide secondaire ; d'où ses éthers sont des alcalamides, et les cyanurates tertiaires deviennent alors des trialcalamides.

L'acide cyanurique en atomes s'écrirait donc :

$$\left.\begin{matrix}(\text{CO}'')^3\\ \text{H}^3\end{matrix}\right\}\text{Az}^3.$$

Soit, en développant :

$$\begin{matrix}\text{Az}\begin{cases}\text{H}\\ \text{CO}\\ \text{H}\end{cases}\\ \text{Az}\begin{cases}\text{CO}\\ \text{CO}\end{cases}\\ \text{Az}\begin{cases}\\ \text{H}\end{cases}\end{matrix}\quad \text{ou}\quad \begin{matrix}\text{O} & & \text{H} & & \text{O}\\ \Vert & & | & & \Vert\\ \text{C} & — & \text{Az} & — & \text{C}\\ | & & & & |\\ \text{HAz} & — & \text{C} & — & \text{AzH.}\\ & & \Vert & & \\ & & \text{O} & & \end{matrix}$$

Revenons à la formule plus simple :

$$\left.\begin{matrix}(\text{CO}'')^3\\ \text{H}^3\end{matrix}\right\}\text{Az}^3;$$

en remplaçant H^3 par 3 radicaux alcooliques monovalents, on a un cyanurate alcoolique, plus exactement un cyanurate trialcoolique :

$$\left.\begin{matrix}(CO'')^3\\ R^3\end{matrix}\right\} Az^3.$$

Tel est le cyanurate d'éthyle, éther éthylcyanurique :

$$\left.\begin{matrix}(CO'')^3\\ (C^2H^5)^3\end{matrix}\right\} Az^3.$$

Quant aux nitriles des alcalamides nous n'en parlons point ici (voy. chap. V, § II : *Nitriles des alcalis organiques*, p. 124).

IV

CLASSIFICATION ATOMIQUE DES AMIDES

La classification établie en tenant compte de la basicité des acides, en considérant les acides à fonction simple et à fonction complexe, suffit pour rendre compte des différentes variétés d'amides, et permet facilement de classer ces nombreux composés. On peut cependant établir aussi leur classification en se plaçant à un point de vue un peu différent. C'est ce qu'ont fait les atomistes, en considérant la valence du ou des radicaux substitués à H ou à plusieurs H dans une ou dans plusieurs molécules d'ammoniaque.

Les développements donnés précédemment permettront de présenter brièvement cette classification. On considère d'abord le nombre de molécules azotées ; les grandes divisions seront donc monamides, diamides, etc.

MONAMIDES.

MONAMIDES PRIMAIRES.

1. — *Monamides primaires renfermant un radical d'acide monoatomique.*

L'acétamide est un amide de cette espèce. La formule générale de ces amides est :

$$\left.\begin{matrix}R'\\ H\\ H\end{matrix}\right\} Az.$$

Il existe des monamides primaires renfermant le radical monoatomique d'un acide diatomique.

L'acide diatomique pourra être monobasique et posséder une autre fonction, ou pourra être dibasique.

II. — *Monamides primaires dérivés des acides diatomiques et monobasiques.*

Ces acides renferment un oxhydryle acide et un oxhydryle alcoolique.

Si AzH^2 remplace un oxhydryle alcoolique, il en résulte une amine.

Si AzH^2 remplace un oxhydryle acide, il en résulte un amide. On a cru parfois pouvoir qualifier les premiers de ces composés, c'est-à-dire les amines acides ou acides alcalis, de monamides acides, les seconds, c'est-à-dire les amides véritables, de monamides neutres; mais en réalité les premiers sont des amines et les seconds seuls sont des amides.

1° *Monamides acides, ou exactement alcalis acides.* — Quand on chauffe l'acide acétique monochloré ou monobromé avec l'ammoniaque, on obtient le glycocolle ou glycollamine, ou acide amidoacétique. Ce corps est simplement un composé amidé, puisqu'il est supposé renfermer le groupement AzH^2, c'est une amine. Cet alcali acide, en présence d'hydrate de potasse, forme du glycollamidate de potassium :

$$\begin{array}{l}CH^2,AzH^2\\ |\\ CO,OH\end{array} + KOH = H^2O + \begin{array}{l}CH^2,AzH^2\\ |\\ CO,OK,\end{array}$$

et en présence d'acide chlorhydrique il donne du chlorydrate de glycollamine :

$$\begin{array}{l}CH^2,AzH^2\\ |\\ CO,OH\end{array} + HCl = \left.\begin{array}{l}CH^2,AzH^2\\ |\\ CO,OH\end{array}\right\} HCl,$$

ou :

$$\left.\begin{array}{r}[(C^2H^2O)''OH]'\\ H\\ H\\ H\end{array}\right\} AzCl.$$

En vertu de leur fonction acide ces composés peuvent donner des éthers. Ces composés amidogénés étant des amines, voy. *Encyclopédie chimique*, t. VIII, CHIMIE ORGANIQUE, 6ᵉ fascicule, *Alcalis organiques artificiels*, par M. Bourgoin.

2° *Monamides neutres.* — Le glycollamide est le type de ce genre de composés :

$$\begin{array}{l}CH^2,OH\\ |\\ CO,OH\end{array} + AzH^3 = H^2O + \begin{array}{l}CH^2,OH\\ |\\ CO,AzH^2.\end{array}$$

Il en a été parlé suffisamment déjà (voy. p. 47 à 50, 54 à 59).

III. — *Monamides primaires renfermant le résidu monoatomique des acides dont l'atomicité est supérieure à 2.*

Voyez à ce sujet ce qui a été dit p. 45, 53, 62 : *Amides des acides polybasiques.*

MONAMIDES SECONDAIRES.

On en distingue quatre espèces.

I. — *Monamides secondaires renfermant deux radicaux d'acides monoatomiques.*

La formule générale de ces amides est :

$$\left.\begin{matrix}R'\\R\\H\end{matrix}\right\}Az.$$

R peut être identique avec R', d'où :

$$\left.\begin{matrix}R^2\\H\end{matrix}\right\}Az.$$

II. — *Monamides secondaires renfermant deux résidus monoatomiques d'acides polybasiques.*

Voy. *Amides des acides polybasiques,* p. 45, 53, 62.

III. — *Monamides secondaires mixtes, renfermant un radical d'acide monoatomique et un résidu monoatomique d'acide polybasique.*

On obtient ces amides, en traitant par un chlorure acide un sel d'amine acide. Citons, comme exemple, l'action du chlorure benzoïque sur la glycollamine zincée, ou la glycollamine argentique. Cette réaction donne un chlorure métallique et de l'acide hippurique :

$$\text{Éq...}\ \underbrace{C^4H^4ZnAzO^4}_{\text{Glycollamine zincée.}} + \underbrace{C^{14}H^5ClO^2}_{\text{Chlorure benzoïque.}} = \underbrace{C^{18}H^9AzO^6}_{\text{Acide hippurique.}} + ZnCl.$$

On aurait de même par action du benzamide sur l'acide acétique monochloré :

$$\text{Éq...}\ \underbrace{C^{14}H^5O^2,AzH^2}_{\text{Benzamide.}} + \underbrace{C^4H^3ClO^4}_{\text{Acide monochoracétique.}} = C^{18}H^9AzO^6 + HCl.$$

On représente l'acide hippurique par la formule atomique suivante :

$$C^9H^9AzO^3 = \begin{matrix} CH^2,AzH(CO - C^6H^5) \\ | \\ CO,OH. \end{matrix}$$

C'est donc une amine de l'acide glycollique, et en même temps, un amide de l'acide benzoïque.

On peut encore écrire l'acide hippurique sous la forme suivante :

$$\left.\begin{matrix} \left(\begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CO,OH \end{matrix}\right)' \\ (CO - C^6H^5)' \\ H \end{matrix}\right\} Az.$$

IV. — *Monamides secondaires renfermant un radical diatomique substitué à* H^2.

Ces monamides répondent à deux types généraux :

Type α. — Le radical substitué à H^2 et combiné à l'imidogène AzH provient d'un acide diatomique et ne renferme pas d'oxhydryle.

Ces composés sont qualifiés imides.

Ils se forment : 1° en décomposant les diamides par la chaleur :

$$\left.\begin{matrix} R'' \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2 = AzH^3 + \left.\begin{matrix} R'' \\ H \end{matrix}\right\} Az;$$

2° En déshydratant les amides acides :

$$\left.\begin{matrix} [R''OH]' \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az = H^2O + \left.\begin{matrix} R'' \\ H \end{matrix}\right\} Az;$$

3° Par action de l'ammoniaque sur l'anhydride d'un acide bibasique :

$$\underbrace{(C^{2n}H^{2n}O^2)''O}_{\text{Anhydride.}} + AzH^3 = \left.\begin{matrix} C^{2n}H^{2n}O^{2''} \\ H \end{matrix}\right\} Az + H^2O,$$

$$= \left.\begin{matrix} R'' \\ H \end{matrix}\right\} Az + H^2O;$$

4° Par action de la chaleur sur les sels ammoniacaux acides d'amides bibasiques (voy. *Amides*, chap. III, p. 31 et 39).

Type β. — Le radical substitué à H^2 provient d'un acide dont l'atomicité est supérieure à 2 et contient de l'oxhydryle.

On ne connaît point d'imide simple de ce genre, mais on connaît le dérivé phénylique d'un imide citrique :

$$\left.\begin{matrix} R \\ R \\ R \end{matrix}\right\} Az \quad \text{ou} \quad \left.\begin{matrix} R \\ R_1 \\ R_2 \end{matrix}\right\} Az.$$

MONAMIDES TERTIAIRES.

Les amides tertiaires sont formés quand les trois équivalents d'hydrogène de l'ammoniaque sont remplacés par un ou plusieurs radicaux.

On peut faire les hypothèses suivantes :

1° Les 3 H sont remplacés par 3 radicaux monovalents identiques ou différents, ces radicaux pouvant provenir d'acides monoatomiques ou d'acides polyatomiques.

2° Ils sont remplacés par trois radicaux monovalents provenant les uns d'acides monoatomiques, les autres d'acides polyatomiques, groupés dans les mêmes molécules. Soit R_m résidu d'acide monoatomique, R_p résidu d'acide polyatomique, on peut aussi :

$$\left.\begin{matrix} R_m' \\ R_m' \\ R_p' \end{matrix}\right\} Az, \quad \text{ou} \quad \left.\begin{matrix} R_m' \\ R_p' \\ R_p' \end{matrix}\right\} Az.$$

3° Le remplacement des 3H peut être fait par un radical bivalent et un radical monovalent :

$$\left.\begin{matrix} R'' \\ R' \end{matrix}\right\} Az.$$

Ces amides se combinent à l'oxyde d'ammonium et donnent ainsi les sels ammoniacaux d'amides acides :

$$\left.\begin{matrix} R'' \\ R' \end{matrix}\right\} Az + AzH^4,OH = \left.\begin{matrix} [R''OAzH^4]' \\ R' \\ H \end{matrix}\right\} Az.$$

Ainsi se conduit le sulfophénylsuccinimide :

$$At\ldots \left.\begin{matrix} (C^4H^4O^2)'' \\ (C^6H^5SO^2)' \end{matrix}\right\} Az.$$

4° Le remplacement des 3H est fait par un radical trivalent.

Gerhardt considère comme telle la molécule d'azote Az^2, qui serait l'amide dérivé de l'azotite d'ammonium :

$$AzO^2(AzH^4) - 2H^2O = Az^2 \text{ ou } Az \equiv Az.$$

On a de même :

$$AzO^3(AzH^4) - 2H^2O = \underbrace{AzOAz}_{\text{Protoxyde d'azote.}} \text{ ou } \overset{\overset{O}{\|}}{Az} \equiv Az.$$

DIAMIDES.

DIAMIDES PRIMAIRES.

1° *Diamides primaires ne renfermant pas d'oxhydryle.* — Ces diamides dérivent des sels ammoniacaux neutres des acides bibasiques. Exemple : l'oxamide.

Ils se forment par la combinaison de l'ammoniaque avec les imides :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}CO''\\H\end{matrix}\right\}Az}_{\text{Carbimide.}} + AzH^3 = \underbrace{\left.\begin{matrix}CO''\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2.}_{\text{Diamide carbonique urée.}}$$

On les obtient aussi par action de l'ammoniaque sur le chlorure d'un acide bibasique. Soit le chlorure $R''Cl^2$; on aura :

$$R''Cl^2 + 4AzH^3 = 2AzH^4Cl + \left.\begin{matrix}R''\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2.$$

Ils se forment encore par action de l'ammoniaque aqueuse sur les éthers dialcooliques des acides bibasiques :

$$\underbrace{\begin{matrix}CO,OC^2H^5\\|\\CO,OC^2H^5\end{matrix}}_{\text{Éther éthylacétique.}} + 2AzH^3 = \underbrace{2C^2H^6O}_{\text{Alcool éthylacétique.}} + \underbrace{\begin{matrix}CO,AzH^2\\|\\CO,AzH^2.\end{matrix}}_{\text{Oxamide.}}$$

L'ammoniaque alcoolique, ou le gaz ammoniac sec agissant sur l'éther oxalique en solution dans l'alcool, donnerait de l'oxaméthane ou éther oxamique :

$$\underbrace{\begin{matrix}CO,OC^2H^5\\|\\CO,OC^2H^5\end{matrix}}_{\text{Éther éthyloxalique.}} + AzH^3 = C^2H^6O + \underbrace{\begin{matrix}CO,AzH^2\\|\\CO,OC^2H^5.\end{matrix}}_{\text{Oxaméthane.}}$$

2° *Diamides primaires renfermant de l'oxhydrile.* — On conçoit l'existence de ces diamides en supposant, dans deux molécules d'ammoniaque, H^2 remplacés par un radical bivalent dérivé d'un acide dont l'atomicité est supérieure à 2.

Si la basicité de l'acide égale son atomicité, il n'y a pas d'isomères; tandis qu'il peut en exister quand l'atomicité est supérieure à la basicité.

Ce qui a été dit, à propos des amides dérivés des acides polyatomiques, per-

met de se rendre compte de l'existence et du nombre théoriquement possible de ces isomères.

DIAMIDES SECONDAIRES.

Théoriquement, ces amides sont formés par le remplacement de 2 fois H^3 dans 2 molécules d'ammoniaque par 2 radicaux acides :

$$\left.\begin{matrix} R'' \\ R'' \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2,$$

les 2 R″ pouvant être identiques ou différents, soit : R″ et Rx″.

Ces 4 H peuvent être remplacés : 1° par deux radicaux bivalents;

2° Par un radical bivalent et deux radicaux monovalents;

3° Par un radical trivalent et un radical monovalent ;

4° Par un radical tétravalent.

Parmi ces amides, trouvent place le phosphamide de Gerhardt, l'urée benzoïlique de Zinin et certains amides dérivés d'acides tribasiques.

Les notions théoriques exposées précédemment dispensent de tout développement.

DIAMIDES TERTIAIRES.

Les six atomes d'hydrogène des deux molécules d'ammoniaque peuvent être remplacés par :

1° Trois radicaux bivalents;

2° Un radical bivalent et quatre radicaux monovalents.

On a des exemples de ces deux espèces d'amides tertiaires dans le trisuccinamide et le benzamyl-disulfophényl-succino-diamide.

TRIAMIDES.

Nous ne développons pas davantage cette théorie des amides. En partant des principes posés précédemment, il est facile de les étendre aux triamides et en général aux amides d'un degré quelconque. Il convient, du reste, de faire remarquer que ces polyamides sont avant tout du domaine de la théorie.

CHAPITRE IV

AMIDES NON CARBONÉS

Les amides dont il a été question dans le chapitre précédent sont tous des composés contenant du carbone; mais la définition même du mot amide — sel ammoniacal moins de l'eau — permet de prévoir l'existence d'amides non carbonés. Les amides étant donc des sels ammoniacaux moins de l'eau, il en résulte qu'on doit considérer comme amide un sel ammoniacal quelconque, quand ce sel a perdu tout ou partie de son eau. Le seul corps nécessaire dans tout amide est donc l'ammoniaque, ou plus généralement une base azotée, soit de l'ammoniaque, soit une amine. On sait déjà que la combinaison d'un groupement d'amine avec un des composés oxydés de l'azote donne un corps diazoïque. Ce dernier cas conduit à supposer l'existence de corps ne contenant plus de carbone et étant cependant des amides, conformément à la définition donnée de ce mot. Il suffirait, en effet, d'admettre que le composé oxydé de l'azote est combiné non à une amine, mais à de l'ammoniaque avec perte d'eau.

De tels corps existent réellement, et Gerhardt l'a fait remarquer le premier. C'est ainsi que l'azote libre est un amide de l'azotite d'ammoniaque :

$$2(AzH^3,AzO^3HO) - 4H^2O^2 = 2Az^2.$$

C'est ainsi que le protoxyde d'azote se rattache à l'azotate d'ammoniaque :

$$AzH^3,AzO^5,HO - 2H^2O^2 = 2AzO.$$

Au lieu de considérer les acides formés par les composés oxydés de l'azote, considérons les acides dérivés des autres métalloïdes; ils donneront des amides, si l'on obtient la combinaison de leurs anhydrides et de l'ammoniaque, de tels sels devant par fixation d'eau régénérer des sels ammoniacaux. Bien que la description de ces composés trouve place ailleurs qu'en chimie organique, nous nous arrêterons cependant à quelques-uns d'entre eux, ce qui montrera nettement que la fonction amide s'étend aussi bien aux composés minéraux qu'aux composés carbonés. A cet effet, examinons brièvement les composés amidés de l'acide sulfurique, de l'acide sulfureux et de l'acide phosphorique.

COMPOSÉS AMIDÉS DE L'ACIDE SULFURIQUE.

L'anhydride sulfurique et le gaz ammoniac s'unissent en deux proportions. Les composés formés sont :

$$S^2O^6,2\,AzH^3$$
$$2\,S^2O^6,3\,AzH^3.$$

Deux composés isomériques répondent à la première formule. En supposant un acide qu'on nommerait *acide sulfamique*, acide inconnu à l'état de liberté et répondant à la formule $S^2O^6AzH^3$, on peut considérer ce corps comme dérivant du sulfate acide d'ammoniaque par perte de 1 molécule d'eau :

$$S^2H(AzH^4)O^8 - H^2O^2 = S^2O^6AzH^3.$$

On peut considérer aussi ce corps comme un acide monobasique, dont les sels seront $S^2O^6AzH^2M$.

Le sulfamate d'ammoniaque sera alors S^2O^6,AzH^2,AzH^4, ou $S^2,O^6,2AzH^3$, c'est-à-dire le composé amidé répondant à la première formule.

Le second composé, $2\,S^2O^6,3\,AzH^3$ répondrait à la combinaison du premier composé amidé, *sulfamate d'ammoniaque*, avec l'acide sulfamique :

$$S^2O^6,2\,AzH^3 + S^2O^6,AzH^3 = \underbrace{2\,S^2O^6,3\,AzH^3}_{\text{Sulfamate acide d'ammoniaque}}.$$

En faisant agir l'ammoniaque gazeuse sur l'acide sulfurique anhydre, on obtient deux composés isomériques, désignés par H. Rose sous les noms de *parasulfate ammon* et de *sulfate ammon* (voy. les conditions de préparation de ces deux corps, *Encyclopédie chimique*, t. III, Ammonium, p. 103).

Le sulfamate acide d'ammoniaque a été obtenu cristallisé par M. Jacquelain, en dirigeant des vapeurs d'acide sulfurique anhydre dans de l'ammoniaque maintenue en excès et en chauffant jusqu'à fusion dans un courant d'ammoniac le produit soluble ainsi formé. Il se transforme en un produit blanc, cristallisé, soluble dans l'eau, qui par évaporation l'abandonne en beaux cristaux incolores.

Il se forme quelquefois par l'évaporation d'une solution de sulfamate neutre d'ammoniaque (M. Woronin).

En vertu de ce qui a été dit de l'acide sulfamique, un sulfamate sera S^2O^6,AzH^2M. On peut obtenir ces sels : M. Woronin a préparé ceux de potasse et de baryte, S^2O^6,AzH^2K et S^2O^6,AzH^2Ba (voy. *Encyclopédie*, t. III, Ammonium, p. 104).

COMPOSÉS AMIDÉS DE L'ACIDE SULFUREUX.

Aux sulfites ammoniacaux neutre et acide correspondent des composés amidés :

$$S^2O^6,2AzH^4 - 2H^2O^2 = S^2O^2,2AzH^3.$$
$$S^2O^6,H,AzH^4 - H^2O^2 = S^2O^4,AzH^3 \quad \text{ou} \quad S^2O^2,H,AzH^2.$$

Ce dernier composé jouant le rôle d'acide, on peut y supposer H remplacé par M ou par AzH^4, d'où

$$S^2O^4AzH^2(AzH^4) = S^2O^4,2AzH^3.$$

Le composé qui correspond au sulfite neutre, moins 2 molécules d'eau :

$$S^2O^6,2AzH^4 - 2H^2O^2 = S^2O^2,2AzH^3,$$

est qualifié *thionamide*.

Le composé qui correspond au sulfite acide, moins 1 molécule d'eau :

$$S^2O^6,H,AzH^4 - H^2O^2 = S^2O^4AzH^3,$$

est qualifié *acide thionamique*, en vertu de ses propriétés acides, un seul H de l'acide sulfureux $S^2H^2O^6$ étant remplacé par AzH^4. Il est clair que cet acide thionamique est comparable à l'acide oxamique. S^2O^4,AzH^3 doit donc pouvoir se combiner à l'ammoniaque, et donner S^2O^4,AzH^3,AzH^3, qu'on peut écrire S^2O^4,AzH^2,AzH^4; on dirait plus exactement que l'acide S^2O^4H,AzH^2 donne le sel S^2O^4,AzH^4,AzH^2 nommé *thionamate d'ammoniaque*.

COMPOSÉS AMIDÉS DES ACIDES PHOSPHORIQUES.

L'ammoniaque peut donner avec les chlorures de phosphore et l'anhydride phosphorique des composés qui doivent être considérés comme des amides phosphoriques, car ils représentent des phosphates d'ammoniaque moins un certain nombre de molécules d'eau, et ils peuvent par fixation d'eau régénérer les sels ammoniacaux, ce qui est le caractère fondamental de tous les amides.

La théorie de ces composés est la même que celle exposée pour les amides des acides polybasiques. Nous ne nous y arrêterons pas, car il a déjà été parlé des amides dérivés de l'acide phosphorique (voy. *Encyclopédie chimique*, t. III, 1er cahier, AMMONIUM, p. 114 à 128). H. Schiff a préparé et décrit il y a environ trente ans un anilide orthophosphorique :

$$\text{At...} \quad PO(AzHC^6H^5)^3.$$

L'étude de cet alcalamide a été reprise par A. Michaelis et H. de Soden (*Liebig's*

Ann. Chem., t. CCXXIX, p. 334 à 340; *Bull. chim.*, t. XLVI, p. 374), qui du reste ont préparé l'isomère de cet amide, la triamidotriphénylphosphine.

L'anilide donne avec le brome un anilide hexabromé :

$$At\ldots\ PO(AzHC^6H^3Br^2)^3.$$

Ces produits présentent les propriétés générales des alcalamides.

COMPOSÉS AMIDÉS DE L'ACIDE PHOSPHOREUX.

Voy. *Encyclopédie chimique*, t. III, 3e cahier, p. 129.

COMPOSÉS PHOSPHOSULFOAMIDÉS.

Comme exemple de composés sulfoamidés complexes, on peut citer :

Le *sulfophosphotriamide* $PS^2Az^3H^6$:

$$PS^2Cl^3 + 6AzH^3 = 3AzH^3HCl + PS^2Az^3H^6;$$

L'acide *thiophosphodiamique* $PS^2O^2Az^2H^5$, qui représente l'amide du sulfoxyphosphate diammoniacal :

$$\underbrace{PS^2O^3(AzH^4O)^2HO}_{\text{Sulfoxyphosphate diammoniacal.}} - 2H^2O^2 = \underbrace{PS^2O^2Az^2H^5}_{\text{Acide thiophosphodiamique.}};$$

L'acide *thiophosphamique* $PS^2O^4AzH^4$, qui est l'amide du sulfoxyphosphate monoammoniacal :

$$\underbrace{PS^2O^3(AzH^4O)H^2O^2}_{\text{Sulfoxyphosphate mono-ammoniacal.}} - H^2O^2 = \underbrace{PS^2O^4AzH^4}_{\text{Acide thiophosphamique.}}.$$

(Voy. *Encyclopédie chimique*, t. III, 3e cahier, Ammonium, p. 128.)

COMPOSÉS AMIDÉS DES COMBINAISONS OXYDÉES DE L'AZOTE.

Parmi ces amides, on doit classer l'azote, amide du nitrite d'ammoniaque :

$$2(AzH^3,AzO^3HO) - 4H^2O^2 = 2Az^2,$$

et le protoxyde d'azote, amide de l'azotate d'ammoniaque :

$$AzH^3,AzO^5HO - 2H^2O^2 = 2AzO.$$

CHAPITRE V

NOTIONS COMPLÉMENTAIRES SUR LES AMIDES, ET ÉTUDE SPÉCIALE DE CERTAINES VARIÉTÉS D'AMIDES.

Les faits exposés dans les quatre premiers chapitres permettent de réunir les amides dans des groupes particuliers, groupes nettement limités, les amides de chaque groupe spécial étant différenciés des autres amides par des caractères distincts, et ceux de chaque groupe défini présentant entre eux des affinités et des analogies incontestables. On arriverait plus exactement encore, à la suite d'une étude des différents amides, à mieux saisir les caractères différentiels très sensibles ou les analogies marquées, et à constituer une série de groupes spéciaux. Mais cette étude étant faite, nous pouvons immédiatement admettre que tous les amides seront classés conformément aux théories générales déjà exposées et prendront place dans l'un des groupes suivants :

I. Amides des alcalis à fonction simple.
II. Amides des alcalis organiques (alcalamides); ce groupe peut évidemment être subdivisé, les acides étant ou simples ou complexes.
III. Amides des acides à fonction complexe.
IV. Corps azoïques.
V. Composés cyaniques. Leur ensemble forme, pour certains, une vaste série qualifiée série cyanique ou plutôt dérivés du cyanogène.
VI. Matières albuminoïdes.

Cette division simple n'a cependant point encore été motivée suffisamment, et avant d'aborder la description des amides, il faut revenir sur les propriétés générales de ces corps et étudier les caractères spéciaux de chaque groupe. Ces caractères n'ont, en effet, été indiqués qu'incomplètement pour les amides, plus incomplètement encore pour les nitriles, les imides et les azoïques. Pour ces derniers corps, on a seulement indiqué en principe leur formation. L'examen général des composés du cyanogène montrera si, oui ou non, il faut décrire ces différents corps comme dérivant du cyanogène ; s'il est rationnel de les lier entre eux en s'inspirant uniquement de la théorie de Gay-Lussac ou de les considérer autrement.

Nous allons donc examiner ces différents points, en commençant par les amides proprement dits.

I

AMIDES PROPREMENT DITS

Les propriétés des amides ont été indiquées au chapitre III ; mais il convient d'ajouter quelques développements. On examinera donc les questions suivantes :

PRÉPARATION DES AMIDES.

En outre de certains procédés employés pour la préparation des amides, procédés indiqués déjà, il y a lieu de recommander les deux suivants, d'après J. Schulze (*Jour. für prakt. Chemie* [2], t. XXVII, p. 512; *Bull. chim.*, t. XLI, p. 31).

Ces procédés sont applicables non à tous les amides, mais à un certain nombre d'amides de la série grasse.

Ces procédés sont :

1° Distillation d'un sel ammoniacal mélangé avec de l'anhydride de l'acide du sel. L'anhydride agit comme déshydratant.

Ce procédé réussit bien avec l'acétate d'ammoniaque et l'anhydride acétique.

2° Distillation d'un mélange de sulfocyanate d'ammoniaque (1 molécule) et de l'acide au maximum de concentration ($2\frac{1}{2}$ molécules), après avoir maintenu le mélange en ébullition pendant trois jours. L'acide ajouté étant l'acide acétique, l'équation est :

$$C^2AzS^2AzH^4 + 2C^4H^4O^4 = C^2O^2S^2 + H^2O^2 + 2(C^4H^3O^2,AzH^2).$$

Ce dernier procédé paraît plus général que le premier.

CONDITIONS THERMIQUES DE LA FORMATION DES AMIDES.

Les amides, aussi bien que les nitriles, sont des composés dont la formation répond à une absorption de chaleur. M. Berthelot représente la formation des trois amides suivants : amide formique, nitrile formique et oxamide, par les valeurs suivantes :

	Sel ammoniacal.	Amides.	Équiv.	Chaleur dégagée.
Amide formique......	$C^2H^2O^4,AzH^3$ *diss.*	$C^2H^3AzO^2$ *diss.*	45	— $1^{Cal},0$
Nitrile formique, ou acide cyanhydrique.	$C^2H^2O^4,AzH^3$ *diss.*	C^2HAz *diss.*	27	— $10^{Cal},4$
Oxamide...........	$C^4H^2O^8,2AzH^3$ *crist.*	$C^4H^4Az^2O^4$ *solide.*	88	— $1^{Cal},2 \times 2$

On peut, du reste, remarquer qu'en partant des éléments, le gaz cyanogène C^4Az^2, dont le poids moléculaire est 52, répond à une absorption considérable de chaleur; on a en effet $C^4 + Az^2 = C^4Az^2 = -82^{Cal}$.

Quant à l'acide cyanhydrique, $C^2 + Az + H = C^2AzH$, considéré à l'état gazeux, il répond à $-14^{Cal},1$; considéré à l'état liquide, à $-8^{Cal},4$.

Les amides étant formés avec absorption de chaleur, leur décomposition doit répondre à un dégagement de chaleur; mais la décomposition des azoïques, en particulier, peut être considérée en plus comme le résultat d'une combustion interne.

Les mots *combustion interne* doivent être compris dans le sens précisé

par M. Berthelot. Prenons l'azotite d'ammoniaque comme exemple de combustion interne :

$$Az^2 + 2H^2 + 2O^2 = AzO^4H,AzH^3 + 57^{Cal},6,$$

en partant des éléments ; mais la décomposition explosive est :

$$AzO^4H,AzH^3 = Az^2 + 2H^2O^2 + 50^{Cal},4.$$

Bien que le premier produit représente $+ 57^{Cal},6$, ce n'est pas l'état le plus stable de combinaison entre les éléments, c'est-à-dire l'état vers lequel le système devra tendre, d'après les principes de la thermochimie (M. Berthelot, *Essai de mécan. chim.*, t. II, p. 51).

Quand il s'agit de composés nitrés ou nitriques, dit encore M. Berthelot, « la destruction explosive de tous ces corps s'opère aussi par une sorte de combustion interne, ou plus exactement, en vertu de l'énergie des composants, subsistante en grande partie dans le composé. Cette énergie conservée est d'autant plus grande que la chaleur dégagée dans la formation du composé nitrique a été moindre. »

Observons encore qu'une portion de l'énergie des éléments azotiques et des éléments hydrocarbonés peut subsister dans certains composés exempts d'oxygène, comme le prouvent la propriété détonante des corps azoïques, obtenus par M. Griess, dans la réaction de l'acide azoteux sur les alcalis organiques (M. Berthelot, *Essai de mécanique chimique*, t. II, p. 54).

FORMATION DIRECTE D'AMIDES.

Les amides peuvent-ils se former directement? Leur mode de formation le plus simple est la déshydratation des sels ammoniacaux, ce qui rentre dans les modes analytiques de formation des composés organiques ; ils se forment encore dans d'autres conditions déjà indiquées. Mais l'expérience établit la possibilité de la formation d'amides ou de nitriles par phénomène d'addition directe. Telle est, en effet, la synthèse de l'acide cyanhydrique réalisée par M. Berthelot, qui constata que sous l'influence d'une série d'étincelles électriques l'azote se combine à l'acétylène :

$$\underbrace{(C^2H)^2}_{\text{Acétylène.}} + Az^2 = \underbrace{2C^2AzH.}_{\text{Acide cyanhydrique.}}$$

Cette réaction est limitée par une réaction inverse, l'acide cyanhydrique étant partiellement décomposé par l'étincelle en azote et acétylène ; l'acétylène lui-même étant partiellement décomposé en carbone et hydrogène, décomposition qui s'arrête quand les rapports d'acétylène et d'hydrogène sont de 1 à 7. Quand l'acide cyanhydrique se forme, il se fait donc un équilibre entre le carbone,

l'hydrogène et l'acétylène, et un autre équilibre entre l'azote, l'acétylène et l'acide cyanhydrique (M. Berthelot).

Cet état d'équilibre est à rapprocher d'autres cas de décomposition limitée. La formation des amides est donc directement possible : il suffit, du reste, pour admettre cette possibilité, de supposer l'intervention d'une certaine somme d'énergie appliquée aux éléments, dans des conditions telles que les éléments puissent l'utiliser.

SUR LA VITESSE DE FORMATION ET SUR LA LIMITE DE FORMATION DES AMIDES.

M. Menchoutkine étudiant la formation des amides en partant des sels ammoniacaux a été conduit à tirer les conclusions suivantes :

1° L'*isomérie des acides* influe sur la *vitesse* de transformation des sels ammoniacaux en amides, mais n'influe pas sur la limite de la réaction, les comparaisons étant faites à une même température.

2° L'*acide formique manifeste la plus grande vitesse* de la réaction; après lui se placent les acides primaires de la grasse série et les acides primaires aromatiques.

3° Les *acides secondaires* de la série grasse *manifestent une vitesse de réaction plus petite.* — La température à laquelle commence la transformation est supérieure à celle observée avec les acides primaires.

4° Les *acides aromatiques tertiaires* manifestent des vitesses de la réaction très petite.

5° L'*acide formique possède la limite de réaction la plus petite.* — Tobias examinant la même question a constaté que le formanilide se produit mieux que l'acétanilide ; que la limite de réaction pour l'acide formique est 98 pour 100, tandis que pour l'acide acétique cette limite est 90 pour 100 (Tobias, *Deut. chem. Gesell.*, t. XV, p. 2443). En conséquence, de même que l'acide formique présente la plus grande vitesse de formation des amides, de même il présente la limite de transformation la plus élevée.

6° Pour les composés d'une structure analogue, dans l'intervalle de la température où la limite n'est pas encore devenue constante, cette dernière augmente avec l'augmentation du poids moléculaire.

7° Comparant la réaction de la formation des éthers des amides et des alcools isomériques, avec la formation des anilides et des acides, M. Menchoutkine arrive à cette conclusion : « Aux mêmes modifications dans la composition et la constitution répondent les mêmes modifications des vitesses et des limites de la formation des éthers, des amides et des anilides. »

8° En résumé, en rapportant toutes les données obtenues aux données de l'acide formique, et en prenant les vitesses de la réaction pour la température de 155 degrés, et les limites pour les températures de 125 degrés, on a le tableau suivant :

		COEFFICIENT de L'ÉTHÉRIFICATION des acides.		COEFFICIENT de L'ÉTHÉRIFICATION des amides.	
		VITESSE.	LIMITE.	VITESSE.	LIMITE.
Acide primaire.	Acide formique....	100	100	100	100
	— acétique.....	71,9	104,8	88,5	143,8
	— propionique..	66,7	106,9	88,5	»
	— butyrique....	53,9	108,2	74,8	149,1
	— caproïque....	53,6	108,7	83,8	149,5
	— phénylacétique	79,1	115	63,3	»
Acide secondaire :	Acide isobutyrique.	43,4	108,2	64,5	149,1

SUR LA DÉCOMPOSITION DES AMIDES PAR L'EAU.

La décomposition des amides par l'eau est limitée par la température à laquelle on soumet l'eau et l'amide. Il y a lieu également de tenir compte des proportions relatives d'eau et d'amide.

L'étude de la décomposition de l'acétanilide par l'eau a été faite par M. Menchoutkine (*Deut. chem.*, *Gesell.*, t. XV, p. 2052) qui a donné les valeurs suivantes :

NOMBRE D'HEURES de chauffe.	TEMPÉRATURE	RAPPORT MOLÉCULAIRE entre l'acétanilide et l'eau.	ACÉTANILIDE DÉCOMPOSÉ	LIMITES
72	155°	mol. 1 : 1,03 (H^2O)	19,75 %	80,25 %
144	155°	1 : 0,87	13,50	86,50
192	155°	1 : 1,	19,57	80,43
240	155°	1 : 0,88	19,59	84,41
312	155°	1 : 0,90	18,69	81,31

DÉCOMPOSITION DES AMIDES PAR L'EAU ET LES ACIDES ÉTENDUS.

On doit aux recherches de MM. Berthelot et André (*Bull. de la Soc. chimiq.*, t. XLVII, p. 840) la connaissance des faits suivants :

L'eau décomposant les amides d'une façon plus ou moins marquée et la fixation d'eau régénérant l'ammoniaque avec une facilité plus ou moins grande, il est compréhensible que cette réaction sera plus facile en présence des bases, car les bases minérales puissantes l'accélèrent, en vertu de l'énergie complémentaire due à la chaleur mise en jeu par l'union de ces acides et des bases

minérales : c'est ce qu'on appelait autrefois l'affinité prédisposante. Les acides énergiques agissent évidemment de même au point de vue de la reproduction de l'ammoniaque. C'est ainsi que le cyanate de potasse se détruit immédiatement, même à froid, en présence de l'acide chlorhydrique étendu, avec production de chlorhydrate d'ammoniaque et d'acide carbonique ; réaction accompagnée par un dégagement de $+28^{Cal},8$. Du reste, l'acide chlorhydrique concentré détruit à froid l'acide cyanhydrique en donnant du chlorure d'ammonium et en dégageant $+11^{Cal},15$. De ces remarques découle une conséquence : c'est qu'il est périlleux de recourir à l'emploi de l'acide chlorhydrique, même étendu, pour doser exactement l'ammoniaque préexistante dans des liqueurs renfermant de tels composés amidés.

Ainsi l'acide chlorhydrique, même étendu, décompose sensiblement l'urée, même à froid. Au bout de vingt-quatre heures de contact à froid, près de 4 pour 100 d'urée sont décomposés par un acide à 3 pour 100. A 100 degrés, l'eau pure elle-même agit, son action est bien plus marquée à haute température ; telle est, en effet, la base du procédé de Bunsen pour doser l'urée.

Nous ne parlerons point de l'action de la potasse ou de la soude ; on peut le prévoir. MM. Berthelot et André ont examiné l'action exercée par les acides sur l'asparagine, par la magnésie, par l'eau pure à 100 degrés. Mais les amides insolubles dans l'eau pouvaient présenter une modification nulle, faible ou différente ; pour élucider ce problème, on a choisi l'oxamide.

A froid, de l'acide chlorhydrique, au dixième, étant ajouté à de l'oxamide, les deux corps étant broyés dans un mortier et laissés en contact pendant deux heures, puis la liqueur étant filtrée, on a dosé dans le liquide filtré l'ammoniaque par la magnésie, ce qui a fourni 7 millièmes de l'azote total.

La magnésie et l'eau décomposent vite l'oxamide à l'ébullition ; en une demi-heure on a 6,3 centièmes de l'azote total ; dans la seconde demi-heure on a 3,4 centièmes, car il s'est formé de l'oxamate de magnésie.

L'action des acides varie avec la nature de l'amide ; instantanée avec le cyanate de potasse, elle est lente avec l'urée bien que très marquée encore ; elle est sensible et notable avec l'asparagine et l'oxamide. L'action croît rapidement avec la température. Sans développer davantage nous renvoyons au mémoire des auteurs pour ce qui touche l'acide aspartique et l'acide urique.

ACTION DE L'ACIDE AZOTEUX SUR LES AMIDES.

L'action exercée par l'acide azoteux sur les amides est connue déjà. On sait qu'il y a formation d'eau, d'azote et régénération de l'acide. La réaction demande, pour être effectuée, une modification dans le cas des amides dérivés des acides sulfoniques. L'acide azoteux n'agit sur les amides des acides sulfoniques qu'en présence d'un acide. Il y a alors régénération de l'acide sulfonique avec dégagement d'azote (H. Limpricht, *Ann. der Chem. u. Phar.*, t. CCXXI, p. 203 à 215).

L'étude de la réaction de l'acide azoteux sur les amides de quelques acides amido-sulfoniques a été faite par MM. F. Hybbeneth, A. Heffter et W. Paysan.

L'acide azoteux, en présence d'acide azotique, a même permis d'obtenir un composé diazoïque (voy. *Bull. chimiq.*, t. XLII, p. 591 et 592).

ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE SUR LES AMIDES.

Avec certains amides il peut donner simplement des azotates d'amide, sels peu stables : tel est l'azotate d'acétamide.

L'acétodiméthylamide donne une nitrodiméthylamine.

Le diméthyloxamide donne du dinitrodiméthyloxamide.

Certains amides bien que donnant des azotates peuvent cependant être décomposés facilement, telle est l'urée.

Avec les sulfamides les réactions sont également variées; ainsi le diméthylsulfamide symétrique donne du dinitrodiméthylsulfamide symétrique, tandis que le tétraméthylsulfamide donne de la nitrodiméthylamine.

Le degré de l'acide a la plus haute importance (*Rec. des trav. de chimie des Pays-Bas*, t. II, p. 329; t. III, p. 216, 417 et 422; *Bull. chim.*, t. XLIV, p. 457).

Avec les alcalamides dérivant d'une amine aromatique, il se forme parfois des produits de substitution nitrée; ainsi l'acétanilide donne de l'acétanilide nitré.

M. Franchimont a constaté encore que l'acide oxamique donne du protoxyde d'azote, de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone à volumes égaux.

L'oxaméthane se décompose lentement; la proportion de protoxyde d'azote est double de celle de l'acide carbonique.

L'ensemble des réactions sur le diméthyloxamide symétrique, le malonodiméthylamide symétrique, etc..., mène à admettre ce qui suit :

Il faut tenir compte : 1° de l'influence de l'eau qui peut former de l'ammoniaque et donner lieu à des réactions secondaires;

2° De la température;

3° De la formation préalable d'un azotate de l'amide, azotate ultérieurement attaqué par l'acide azotique (Franchimont, *Rec. de trav. des Pays-Bas*, t. IV, p. 195; *Bull. chim.*, t. XLVIII, p. 273).

ACTION DU BROME EN SOLUTION ALCALINE SUR LES AMIDES.

Le brome en solution alcaline détermine la transformation des amides en nitriles, mais la production de nitrile ne représente que partiellement la réaction (A.-W. Hofmann, *Deut. chem. Gesell.*, t. XVII, p. 1406; *Bull. chim.*, t. XLIV, p. 251). Il y a formation d'amines.

Dans la préparation des amines à l'aide des amides d'ordre supérieur, le ren dement décroît à mesure qu'on s'élève dans la série homologue : ceci tient à la formation d'un nitrile. Ce nitrile n'appartient pas à la série de l'acide générateur, mais à la série inférieure qui est aussi celle de l'amine qui prend naissance. Il faut cependant remarquer de plus que cette réaction ne donne

pas toujours une amine de la série homologue inférieure ; car le chloracétamide, dans des conditions où l'acétamide avait donné de la méthylamine, a produit un dégagement d'azote ; dans d'autres conditions on a eu une chlorométhylacétylurée :

$$\text{At}\ldots\ CO\begin{cases}Az(CH^2Cl)\\Az(C^2H^2ClO),\end{cases}$$

mélangée d'une urée méthylacétylique hydroxylée.

Le benzamide a bien donné de l'aniline, mais accompagnée de dérivés bromés.

Le phénylacétamide a donné une quantité considérable de benzylamine avec de la bromobenzylamine.

Qu'il suffise d'indiquer ici ces résultats (Hofmann, *Deut. chem. Gesell.*, t. XVIII, p. 2734 ; *Bull. chim.*, t. XLVI, p. 259).

TRANSFORMATION DES AMIDES EN AMINES.

On peut transformer les amides en amines par d'autres procédés que par action du brome en solution alcaline.

Les amides des acides monobasiques, chauffés à haute température en vase clos, avec des alcools en excès, donnent les amines renfermant les radicaux de ces alcools. Ainsi de l'acétamide chauffé avec de l'alcool éthylique donnera de l'éthylamine (Baubigny, *Comptes rendus*, t. XCV, p. 646).

COMBINAISONS DES AMIDES ET DES CHLORURES MÉTALLIQUES.

Il a été constaté que certains amides se combinent aux chlorures métalliques. Ainsi l'acétamide se combine aux chlorures de cuivre, de cadmium, de nickel, de cobalt et au chlorure mercurique. Les composés ainsi obtenus ne semblent être que les produits d'addition analogues à ceux que forme l'ammoniaque avec es chlorures de cuivre et de cadmiun. L'acétamide se juxtapose au chlorure et n'exerce sur lui aucune action réductrice spéciale (André, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 11 janvier 1886).

ACTION DU CHLORURE DE ZINC SUR LES AMIDES DE LA SÉRIE GRASSE.

En présence d'un éther, soit l'éther acéto-acétique, et des amides de la série grasse (à la température de 100 degrés dans le cas du formamide), le chlorure de zinc fournit des composés basiques que nous nous contentons d'indiquer (voyez à ce sujet Canzoneri et Spica, *Gazetta chimica italiana*, t. XIV, p. 448. ; *Bull. chim.*, t. XLIV, p. 274). Canzoneri et Spica ont examiné l'action du chlorure de zinc sur quelques amides de la série grasse en présence d'acétone : avec l'acétamide il se forme à 140 degrés de la *déhydro-*

triacétonamine; avec le formamide à 120 degrés on a également de la *déhydrotriacétonamine;* avec l'acétamide à 400 degrés, de la *déhydrohexa-acétoneamine;* avec l'oxyde de mésityle un produit bouillant à 175-180 degrés nommé *oxyhydro-collidine* (*Gaz. chim. ital.*, t. XIV, p. 341.; *Bull. chim.*, t. XLIV, p. 280).

ACTION DU PERCHLORURE DE PHOSPHORE SUR LES AMIDES.

D'après Gerhardt, la transformation des amides en nitriles n'est pas directe. Il y aurait plusieurs phases dans la réaction : il les représente par les formules suivantes :

$$C^{12}H^5,C^2O^2AzH^2 + PCl^5 = C^{12}H^5,C^2Cl^2,AzH^2 + PO^2Cl^3.$$
$$C^{12}H^5,C^2Cl^2,AzH^2 = C^{12}H^5,C^2Cl,AzH + HCl.$$
$$C^{12}H^5,C^2Cl,AzH = C^{12}H^5,CAz.$$

Cette façon de considérer les réactions manquait de base positive, car les composés intermédiaires au nitrile et à l'amide n'avaient point été isolés par Gerhardt. Les tentatives faites depuis Gerhardt ne donnèrent point de résultat jusqu'au jour où Wallach, reprenant les mêmes recherches, réussit à isoler les chlorures intermédiaires, confirmant ainsi les idées de l'illustre chimiste français.

Le mode d'action du perchlorure de phosphore est le suivant : quand le perchlorure agit sur un amide non substitué, dérivé d'un acide monoatomique ou diatomique, les chlorures formés ne peuvent être isolés, ils cristallisent avec l'oxychlorure de phosphore et n'ont pu être séparés.

Quand le perchlorure de phosphore agit sur les alcalamides d'acides monobasiques, on constate une réaction énergique avec dégagement d'acide chlorhydrique. L'oxychlorure de phosphore reste en solution et la liqueur renferme le produit bichloré :

$$R - CCl^2 - AzHR'.$$

Ce corps est très instable et perd déjà du gaz chlorhydrique à froid.

Quand on chasse l'oxychlorure de phosphore par la chaleur, on obtient une masse cristalline, facile à purifier par recristallisation dans l'éther de pétrole, et différant du composé précédent par une molécule de gaz chlorhydrique, soit $R - CCl = AzR'$, chlorure d'imide.

Ce chlorure d'imide est transformé par l'eau et l'alcool en alcalamide.

Considérons, en particulier, le dérivé chloré obtenu avec le phénylbenzamide,

$$C^{26}H^{11}AzO^2 = C^{12}H^5,C^2O^2,AzH,C^{12}H^5,$$

lequel sera

$$C^{12}H^5,C^2Cl = Az,C^{12}H^5.$$

On aura :

$$C^{12}H^5,C^2Cl : Az,C^{12}H^5 + H^2O^2 = HCl + \underbrace{C^{12}H^5,C^2O^2,AzH,C^{12}H^5}_{\text{Benzanilide}}.$$

Une amine transformerait un chlorure d'imide en un composé semblable au chlorure primitif, dans lequel Cl serait remplacé par l'amine qui entre en réaction, moins un équivalent d'hydrogène. Le composé formé est nommé *amidine*. Une amidine peut encore être définie un composé basique qui résulte de la substitution du radical bivalent AzH à l'oxygène des amides :

$$C^{12}H^5,C^2Cl : Az,C^{12}H^5 + C^{12}H^7Az = HCl + C^{12}H^5,C^2 \begin{cases} AzH,C^{12}H^5 \\ Az,C^{12}H^5. \end{cases}$$

La formule générale de ces composés serait :

$$At\ldots\ R - C \begin{cases} AzH^2 \\ AzH. \end{cases}$$

La chaleur ne semble pas transformer ces chlorures en nitriles comme le pensait Gerhardt.

2 molécules de chlorure d'imide perdent 1 molécule de gaz chlorhydrique en même temps que se forme une base chlorée :

$$2C^{12}H^5,C^2Cl,AzC^{12}H^5 = HCl + C^{48}H^{19}ClAz^2.$$

Ces bases chlorées sous l'influence de la chaleur éprouvent une transposition moléculaire, d'où résulte un chlorhydrate d'une base non chlorée.

Ces bases non chlorées sont très altérables et sont transformées par l'eau en acides et en amidines.

Les amines ou les alcalis transforment ces bases chlorées en amidines; soit la base

$$C^{32}H^{15}ClAz^2,$$

dérivant de

$$2C^2H^3 - C^2Cl,AzC^{12}H^5.$$

$$C^{32}H^{15}ClAz^2 + 2C^{12}H^7Az = C^{28}H^{14}Az^2 + C^{28}H^{14}Az^2,HCl.$$
$$C^{32}H^{15}ClAz^2 + 2KHO^2 = C^{28}H^{14}Az^2 + C^4H^3KO^4 + KCl.$$

Il résulte de ce qu'on vient de voir que ces dérivés des acides monoatomiques sont très instables. Avec les éthers des alcalamides des acides diatomiques et bibasiques et le perchlorure de phosphore on obtient, au contraire, des chlorures d'amides beaucoup plus stables.

Un mélange d'éthyloxaméthane, de perchlorure de phosphore et d'essence de pétrole, dépose par le refroidissement des cristaux du chlorure d'amide formé.

Soit en atomes :

$$\begin{matrix} CO,OC^2H^5 \\ | \\ CO,AzH,C^2H^5 \end{matrix} + PCl^5 = \begin{matrix} CO,OC^2H^5 \\ | \\ CCl^2,AzH,C^2H^5 \end{matrix} + POCl^3.$$

L'eau les transforme en éthers d'alcalamides :

$$\begin{array}{l}CO,OC^2H^5\\ |\\ CCl^2,AzH,C^2H^5\end{array} + H^2O = \begin{array}{l}CO,OC^2H^5\\ |\\ CO,AzH,C^2H^5\end{array} + 2HCl.$$

L'ammoniaque aqueuse les transforme en amides monosubstitués :

$$\begin{array}{l}CO,OC^2H^5\\ |\\ CCl^2,AzH,C^2H^5\end{array} + H^2O + AzH^3 = C^2H^6O + HCl + \begin{array}{l}CO,AzH^2\\ |\\ CO,AzH,C^2H^5.\end{array}$$

Les amines donnent des amides amidines :

$$\begin{array}{l}CO,OC^2H^5\\ |\\ CCl^2,AzH,C^2H^5\end{array} + 2C^6H^7Az = C^2H^6O + HCl + \begin{array}{l}CO,AzH,C^6H^5\\ |\\ C\begin{cases}Az,C^6H^5\\ AzH,C^6H^5.\end{cases}\end{array}$$

Les dialcalamides d'acides bibasiques ne donnent avec le perchlorure de phosphore ni chlorures d'amides, ni chlorures d'imides.

On peut supposer dans le cas du diéthyloxamide :

$$At\ldots \begin{array}{l}CO,AzH,C^2H^5\\ |\\ CO,AzH,C^2H^5,\end{array}$$

la formation d'un chlorure de diéthyloxamide :

$$C^2Cl^2(AzC^2H^5)^2,$$

qui par perte de HCl laisse une base chlorée :

$$\underbrace{C^2Cl^2(AzC^2H^5)^2}_{\text{Chlorure de diéthyloxamide.}} = HCl + \underbrace{C^6H^9ClAz^2.}_{\text{Chloroxaléthyline.}}$$

FORMATION AVEC LES AMIDES D'ISO-INDOLS OU DE COMPOSÉS SIMPLEMENT ISOMÈRES.

Par réaction de certains amides, tels que formamide, acétamide et benzamide, sur la bromoacétophénone, on a des corps présentant la composition élémentaire des iso-indols, substitués avec un radical acide. Ces combinaisons sont-elles des iso-indols substitués ou sont-elles simplement isomériques (Lewy, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XX, p. 2576 ; *Bull. chim.*, t. XLIX, p. 283)?

ACIDES AMIDÉS ET AMIDES ACIDES.

On ne fait souvent aucune différence entre les mots acides amidés et amides acides. Et, cependant la qualification d'acides amidés est applicable aux corps dans lesquels on suppose, en théorie atomique, un groupe COOH lié à un résidut de carbure amidé. Dans un amide acide au contraire AzH^2 remplace OH dans un groupement COOH; tel est l'acide oxamique. Si dans un acide monobasique AzH^2 remplace un OH alcoolique, on a une amine, ou plus exactemen une amine acide ou un alcali acide.

Les acides amidés de la série grasse dans lesquels on suppose l'amidogène AzH^2 lié à un résidu de carbure donnent généralement par oxydation de l'acide oxalique, de l'ammoniaque, et un acide monobasique, de la formule des acides gras. Remarquons en effet que conformément à cette notion générale l'acide amidocaproïque, ou leucine, oxydé par le permanganate de potasse, donne des acides valérique et oxalique, et de l'ammoniaque :

$$\text{Éq...}\quad 2\,C^{12}H^{11},AzH^2,O^4 + 3\,O^2 + H^2O^2 = C^4H^2O^8 + 2\,C^{10}H^{10}O^4 + 2\,AzH^3.$$

En écrivant en formule atomique on aura :

$$\text{At...}\quad \underbrace{2(C^5H^{10},AzH^2,CO^2H)}_{\text{Acide amidocaproïque.}} + O^3 + H^2O = \underbrace{CO^2H,CO^2H}_{\text{Acide oxalique.}} + 2\,AzH^3 + 2\,C^5H^{10}O^2.$$

Sans insister davantage sur l'étude des acides amidés, on peut définir les acides amidés comme il suit :

Un acide amidé est celui dans lequel existe, ou est supposé exister, le groupe amidogène AzH^2, quel que soit l'oxhydryle remplacé par AzH^2, cet acide pouvant être complexe. Tel est le sens le plus étendu des mots acides amidés. Mais, si l'acide est un acide polybasique à fonction simple, le groupe AzH^2 remplace forcément un oxhydryle acide et si une partie seulement de ces oxhydryles acides est remplacée par autant de AzH^2, l'amide formé conserve la fonction acide; c'est alors un amide acide souvent qualifié acide amidé. Il est manifeste que les autres acides renfermant le résidu AzH^2 substitué à un ou plusieurs oxhydryles non acides ne sont point des amides. En un mot, on pourra avoir des acides dans lesquels AzH^2 remplace un oxhydryle non acide, soit un oxhydryle alcoolique, d'où alcalis-acides; AzH^2 peut remplacer un oxhydryle acide, d'où amide acide, et enfin AzH^2 peut remplacer les OH alcooliques et acides, d'où acides à la fois alcalis et amides.

Les amides-acides et les composés à la fois alcalis et amides acides seuls doivent nous arrêter; la troisième variété de composés amidogènes trouve place parmi les alcalis-acides.

Avec les chlorures acides des acides monobasiques et l'ammoniaque, on obtient l'amide. Avec les chlorures des acides bibasiques V. Auger (*Bull. de la Soc. chim.*, t. XLIX, p. 346) fait remarquer que les réactions suivantes se constatent :

Avec le chlorure de succinyle et l'ammoniaque aqueuse ou le gaz ammoniac sec, on a :

$$\text{At}\ldots\ C^2H^4\left\langle\begin{array}{l}C = (AzH^2)^2\\ \diagdown\\ COO\end{array}\right. \quad \text{ou} \quad C^2H^4\left\langle\begin{array}{l}C = Az - AzH^4\\ \diagdown\\ COO.\end{array}\right.$$

Or, d'après la composition du sel d'argent, la première formule paraît préférable.

Avec l'anhydride phtalique et le chlorure phtalique l'ammoniaque aqueuse donne de l'acide phtalamique :

$$\text{At}\ldots\ C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}CO.O.AzH^2\\ COOH.\end{array}\right.$$

(Voy. pour les développements : *Bull. de la Soc. chim.*, t. XLIX, p. 346.)

AMIDES AROMATIQUES.

En principe il n'y a point de différence entre les amides de la série grasse et les amides aromatiques :

La qualification d'amide aromatique est appliquée aux amides dérivant d'un acide aromatique.

Ceci admis, tout ce qui a été dit à propos des amides dérivant des acides de la série grasse, peut être répété pour les amides des acides aromatiques. Mais avec les acides aromatiques les cas d'isomérie se produisent plus facilement et plus fréquemment que lorsqu'il s'agit des amides dérivés des acides de la série grasse et il est facile de l'expliquer. Les acides aromatiques en effet renferment un ou plusieurs groupements carboniques, éq. C^2O^4, liés à un noyau benzinique. Le noyau benzinique peut éprouver certaines modifications, telles que les substitutions du chlore, de l'azotyle, etc., à H, substitutions dont on connaît les conséquences et qui peuvent se répéter plusieurs fois. Cl, Br, etc., remplaçant deux ou trois H dans des conditions différentes.

Le groupement C^2O^4H peut être transformé en C^2O^2Cl en formant ainsi un chlorure d'acide, lequel, conformément aux réactions générales, doit donner un amide :

$$\underbrace{C^{12}H^5,C^2O^2Cl}_{\text{Chlorure benzoïque.}} + AzH^3 = HCl + \underbrace{C^{12}H^5,C^2O^2\,AzH^2.}_{\text{Amide benzoïque.}}$$

De même le sel ammoniacal par perte d'une molécule d'eau donnera le même amide,

$$C^{14}H^6O^4,AzH^3 - H^2O^2 = C^{14}H^7AzO^2,$$

ou

$$C^{12}H^5,C^2O^4H,AzH^3 - H^2O^2 = C^{12}H^5,C^2O^2AzH^2.$$

Mais Cl remplaçant deux H ou trois H, on conçoit la complexité possible des produits amidés, ou des amides qui seront obtenus.

Les amides aromatiques résultent donc de la combinaison d'un acide aromatique avec l'ammoniaque ou une amine, cette combinaison s'accompagnant d'une élimination d'eau. Tel est le sens le plus restreint des mots amides aromatiques; mais en confondant (ce qui en théorie est sans inconvénient) les amides et les alcalamides, en donnant aux mots amides aromatiques le sens le plus large possible, c'est-à-dire en considérant comme tel tout amide qui renferme un résidu aromatique, on aurait trois espèces d'amides aromatiques :

1° Amides formés par un acide aromatique et l'ammoniaque ou une amine de la série grasse;

2° Amides formés par un acide de la série grasse et une amine aromatique;

3° Amides formés par un acide aromatique et une amine aromatique.

A première vue une telle division peut sembler inutile, mais les caractères descriptifs des amides formés dans ces différentes conditions en montreront les avantages.

FORMATION ET PRÉPARATION DES AMIDES AROMATIQUES.

On obtient ou on prépare les amides des acides aromatiques :

1° Par action de l'ammoniaque sur le chlorure acide. Ex. : le chlorure benzoïque et l'ammoniaque donnent de l'acide chlorhydrique et l'amide benzoïque.

2° Les éthers monoalcooliques neutres ou dialcooliques d'acides diatomiques et monobasiques donnent des amides sous l'influence de l'ammoniaque en régénérant l'alcool. C'est ainsi que l'éther méthylsalicylique donne avec l'ammoniaque de l'amide salicylique ou salicylamide et de l'alcool méthylique.

L'éther diméthylsalicylique donne l'amide méthylsalicylique :

$$C^{14}H^5,C^2H^3O^6 + AzH^3 = C^2H^4O^2 + C^{14}H^5,AzH^2,O^4$$
$$C^{14}H^4(C^2H^3)^2O^6 + AzH^3 = C^2H^4O^2 + \underbrace{C^{14}H^4,C^2H^3,AzH^2,O^4}_{\text{Méthylsalicylamide.}}.$$

En atomes:

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO,OCH^2 \\ OH \end{matrix} \right. + AzH^3 = CH^4O + C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO,AzH^2 \\ OH, \end{matrix} \right.$$
$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO,OCH^3 \\ OCH^3 \end{matrix} \right. + AzH^3 = CH^4O + C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO,AzH^2 \\ OCH^3. \end{matrix} \right.$$

Rien de spécial à dire des acides bibasiques, tels que l'acide phtalique : comme les acides de la série grasse, ils donnent un amide acide, tel serait l'acide phtalmique, et un amide neutre, soit le phtalamide. Ils peuvent donner des amides par perte de $2H^2O^2$:

$$C^{16}H^6O^8,2\,AzH^3 = 2\,H^2O^2 + \underbrace{C^{16}H^4(AzH^2)^2O^4}_{\text{Phtalamide.}}.$$

$$C^{16}H^6O^8,AzH^3 = H^2O^2 + \underbrace{C^{16}H^5,AzH^2,O^6}_{\text{Acide phtalamique.}}$$

$$C^{16}H^6O^8,AzH^3 = 2\,H^2O^2 + \underbrace{C^{16}H^4,AzH,O^4}_{\text{Phtalimide}}.$$

3° Par l'addition de chlorure d'aluminium, on obtient facilement certains amides aromatiques et certains nitriles, quand on utilise pour l'obtention de ces amides les chlorures des radicaux d'acides. Le chlorure d'aluminium réagit facilement sur les carbures et donne des acétones; ainsi le chlorure acétique et la benzine donnent le méthylphénylcarbonyle, le chlorure benzoïque et la benzine donnent le diphénylcarbonyle ou benzophénone :

$$\text{Éq...}\ C^{26}H^{10}O^2, \qquad \text{At...}\ C^6H^5 - CO - C^6H^5.$$

Le chlorure de cyanogène produit du benzonitrile par action sur la benzine en présence de chlorure d'aluminium.

$$\underbrace{C^{12}H^6}_{\text{Benzine.}} + \underbrace{C^2AzCl}_{\text{Chlorure de cyanogène.}} = HCl + \underbrace{C^{14}H^5Az}_{\text{Benzonitrile.}}$$

En atomes :

$$C^6H^6 + CAzCl = HCl + C^6H^5 - CAz.$$

Il se forme en même temps des nitriles d'acides benzocarboniques polybasiques (MM. Friedel et Crafts). Le composé formé possède bien les propriétés des amides, ou plus exactement des nitriles, car par fixation de deux molécules d'eau ce benzonitrile, ou cyanure de phényle, régénère de l'acide benzoïque :

$$\text{Éq...}\ \underbrace{C^{12}H^5,C^2Az}_{\text{Benzonitrile.}} + 2\,H^2O^2 = \underbrace{C^{14}H^6O^4}_{\text{Acide benzoïque.}} + AzH^3 \quad \text{ou} \quad C^{12}H^5,C^2O^4H + AzH^3.$$

4° Certains composés amides aromatiques sont encore obtenus dans d'autres conditions, mais il faut remarquer que ces corps qualifiés amidés complexes, acides amidés complexes, sont souvent plutôt des composés amidés que des amides vrais. Examinons spécialement la tyrosine (amide complexe) ou acide paroxyphénylamido-propionique : c'est en réalité un acide aromatique, amidé dans une chaîne carbonée latérale. On devrait obtenir ce genre de composé en se basant sur la réaction de Strecker, action de l'acide chlorhydrique et de l'acide cyanhydrique sur l'aldéhyde ammoniaque, réaction qui a donné de l'alanine, mais les aldéhydes aromatiques ne donnent pas d'aldéhydammoniaques. On traite alors les cyanhydrines de ces aldéhydes par l'ammoniaque, d'où résulte l'amidocyanure correspondant.

Exemple :

$$R - C \begin{cases} CAz \\ H \\ OH \end{cases} + AzH^3 = R - C \begin{cases} CAz \\ H \\ AzH^2 \end{cases} + H^2O.$$

Ainsi se formerait l'acide phénylamidoacétique (F. Tiemann et L. Friedlander, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XIII, p. 381; *Bull. chimiq.*, t. XXXV, p. 328).

COMPOSÉS AMIDÉS ISOMÈRES.

Indiquons simplement un exemple, en prenant le moins complexe des acides aromatiques, l'acide benzoïque :

$$C^{14}H^6O^4 + AzHO^6 = H^2O^2 + C^{14}H^5(AzO^4)O^4.$$

L'acide benzoïque, dans des conditions déterminées, peut donner de l'acide nitrobenzoïque :

$$C^{14}H^5(AzO^4)O^4 + 3\,H^2 = 2\,H^2O^2 + \underbrace{C^{14}H^5(AzH^2)O^4}_{\text{Ac. amidobenzoïque}}.$$

L'acide nitrobenzoïque formé, étant réduit par l'hydrogène, donnera de l'eau et de l'acide amidobenzoïque.

Or ce corps est isomère avec un amide salicylique, le salicylamide, répondant également à la formule $C^{14}H^7AzO^4$; mais le mode d'obtention de cet amide salicylique est bien différent. On obtient en effet le salicylamide :

$$C^{14}H^6O^6 + AzH^3 - H^2O^2 = C^{14}H^7AzO^4,$$

en traitant un éther monoalcoolique neutre de l'acide salicylique par l'ammoniaque :

$$C^{14}H^6O^6 + C^4H^6O^2 - H^2O^2 = \underbrace{C^{14}H^6O^6,C^4H^4}_{\text{Éther éthylsalicylique}}.$$

$$C^{14}H^6O^6,C^4H^4 + AzH^3 = C^4H^6O^2 + \underbrace{C^{14}H^7AzO^4}_{\text{Salicylamide}}.$$

Les formules atomiques de constitution de ces corps isomères sont :

$$\underbrace{C^6H^4 \begin{cases} CO^2H \\ AzO^2 \end{cases}}_{\text{Acide nitrobenzoïque}} + 3\,H^2 = 2\,H^2O + \underbrace{C^6H^4 \begin{cases} CO^2H \\ AzH^2. \end{cases}}_{\text{Ac. amidobenzoïque}}$$

$$\underbrace{C^6H^4 \begin{cases} CO,OC^2H^5 \\ OH \end{cases}}_{\text{Éther éthylsalicylique}} + AzH^3 = C^2H^6O + \underbrace{C^6H^4 \begin{cases} CO,AzH^2 \\ OH. \end{cases}}_{\text{Salicylamide}}$$

De l'inspection de la deuxième formule aussi bien que du mode de formation, il résulte que le premier de ces deux corps est simplement un composé amidé et que le second est un amide.

PROPRIÉTÉS DES AMIDES AROMATIQUES.

Les propriétés, à part celles que peut entraîner le radical acide aromatique, sont comparables aux propriétés des amides dérivant des acides de la série grasse.

ALCALAMIDES DÉRIVÉS D'UNE AMINE AROMATIQUE.

D'après la définition admise pour les amides aromatiques, ces corps peuvent être ou ne point être des amides aromatiques, selon que l'acide est ou n'est pas un acide aromatique.

De tels alcalamides sont souvent qualifiés alcalamides aromatiques.

Tels seraient les composés suivants :

Formanilide.................	$C^2H^2O^4,C^{12}H^7Az - H^2O^2$.
Acétanilide....................	$C^4H^4O^4,C^{12}H^7Az - H^2O^2$.
Oxanilide.....................	$C^4H^2O^8,2C^{12}H^7Az - 2H^2O^2$.
Acide oxanilique	$C^4H^2O^8,C^{12}H^7Az - H^2O^2$.

Propriétés. — Les alcalamides à acides de la série grasse et à amines aromatiques, se conduisent souvent, soit en présence des réactifs, soit spontanément, comme les alcalamides dérivant de deux radicaux de la série grasse. Le cyanate d'aniline, par exemple, se transforme spontanément en phénylcarbamide ou phénylurée :

$$\text{Éq...}\quad C^2O^2 \left\langle \begin{matrix} AzH(C^{12}H^5) \\ AzH^2, \end{matrix} \right.$$

comparable à l'urée :

$$\text{Éq...}\quad C^2O^2 \left\langle \begin{matrix} AzH^2 \\ AzH^2. \end{matrix} \right.$$

Le cyanate de phényle, avec la phénylamine donnera une diphénylurée :

$$\text{Éq...}\quad C^2Az,C^{12}H^5,O^2 + C^{12}H^5,AzH^2 = C^2O^2 \left\langle \begin{matrix} AzH(C^{12}H^5) \\ AzH(C^{12}H^5). \end{matrix} \right.$$

Les cyanates d'amines bisubstituées se transforment en urées bisubstituées :

$$C^2AzO.HO\ Az \left\{ \begin{matrix} R \\ R' \\ H \end{matrix} \right. = C^2O^2 \left\langle \begin{matrix} AzH^2 \\ AzRR' \end{matrix} \right. \quad \text{ou} \quad C^2O^2 \left\langle \begin{matrix} AzHR \\ AzHR'. \end{matrix} \right.$$

Action de la chaleur sur les sels de ces amides. — La chaleur, en vase clos, paraît, dans certains cas, donner des amidines plus ou moins complexes. Telle est du moins l'action exercée à 250, 280 et 300 degrés sur le chlorhydrate d'acétanilide (voy. L. Nölting et E. Weingartner, *Deut. chem. Gesell.*, t. XVIII, p. 1340; *Bull. chim.*, t. XLV, p. 811).

Action de la chaleur sur ces amides en présence de la poudre de zinc. — Chauffés en présence de poudre de zinc, les alcalamides formiques donnent des nitriles. Le formanilide, surtout quand on chauffe le mélange d'alcalamide et de zinc dans un courant d'hydrogène, donne du benzonitril (Gasiarowski et Merz). Voy. chap. V, § II, *Nitriles des alcalis organiques*.

Transformation de ces amides en bases. — Dans des conditions plus ou moins complexes les chlorures des radicaux acides peuvent donner des bases (Hubner, *Ber. d. deut. chem. Gesell.*, t. X, p. 2165; *Bull. chimiq.*, t. XXX, p. 545). Le chlorure de succinyle et le benzanilide ont donné une base non oxygénée. De même en chauffant à 100 degrés un mélange de chloroforme, chlorure de succinyle et acétanilide, on a le chlorure ou plutôt le chlorhydrate d'une base non oxygénée.

Éq... $C^{58}H^{28}Az^{4}$
At... $C^{39}H^{28}Az^{4}$.

Cette base est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, cristallisable, fusible à 132-133 degrés; elle est diacide. Il est probable que ce genre de réaction est applicable aux dérivés imidés. Hübner fait remarquer que l'on peut employer tous les chlorures de formule générale :

At... $C^{x}H^{y}(CO,Cl)^{z}$.

Transformation de ces amides en bases nitrées. — Étant donné un alcalamide dérivé d'une amine aromatique, il est facile de passer de ce corps à la production d'une amine nitrée.

En effet, rappelons d'abord qu'une amine peut être transformée en amide par un chlorure acide : ainsi l'aniline et le chlorure acétique donnent de l'acétanilide qui, par action de l'acide azotique, donnera, puisque l'acétanilide ne s'unit pas aux acides, un acétanilide nitré. Cet acétanilide nitré, par ébullition avec un alcali, abandonnera, conformément à la réaction générale, de l'acide acétique en même temps qu'il se formera de l'aniline nitrée, $C^{12}H^{6}AzO^{4}Az$. L'acétanilide avec le chlore ou le brome donnerait de l'acétanilide monochlorée ou monobromée.

Les amines bisubstituées se conduiront comme les amines monosubstituées en présence d'un chlorure d'acide et donneront des alcamides bisubstitués.

Ces mêmes amides bisubstitués prendront encore naissance par l'action des acides anhydres.

Action de l'acide azoteux. — Sous l'influence de l'acide azoteux, les amines et les amides de la série grasse donnent de l'eau et de l'azote en régénérant l'acide ou l'alcool dont ils renfermaient les éléments, et ceci sans fournir de composés intermédiaires. Dans le cas des amines ou amides de la série aromatique au contraire, un grand nombre de corps peuvent prendre naissance. Il suffit de songer aux produits intermédiaires de l'aniline et de la nitrobenzine. On peut cependant constater des réactions relativement simples; c'est ainsi qu'avec l'acétanilide et l'acide azoteux, O. Fischer a obtenu un nitrosoacétanilide.

Cette réaction paraît générale avec les anilides des acides gras.

On obtient ainsi : un nitrosoparatoluide :

$$\text{At...}\quad C^{6}H^{4}\left\langle\begin{matrix}CH^{3}\\ Az\left\langle\begin{matrix}C^{2}H^{3}O\\ AzO;\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$

un nitrosoformanilide :

$$At... \quad C^6H^5Az \begin{cases} CHO \\ AzO; \end{cases}$$

un nitrosooxanilide :

$$At... \quad \begin{array}{l} CO - HAz\ C^6H^5 \\ | \\ CO - Az \begin{cases} AzO \\ C^6H^5. \end{cases} \end{array}$$

Mais il importe de remarquer que cette réaction ne réussit pas avec le benzanilide (Otto Fischer, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. X, p. 959; *Bull. chim.*, t. XXIX, 165).

AMIDES SULFURÉS DÉRIVANT D'ACIDES GRAS SULFURÉS ET D'AMINES AROMATIQUES

Hofmann a donné un procédé de préparation de cette variété d'alcalamides. Le procédé employé pour préparer le thioformanilide, et qui consiste à traiter l'isocyanure de phényle par l'hydrogène sulfuré, est en effet applicable à tous les thioformanides (*Deut. chem. Gesell.*, t. XI, p. 338).

Mais ce procédé donne un faible rendement. En remplaçant l'hydrogène sulfuré par le sulfure de phosphore, la préparation, réussit très bien.

Hofmann chauffe un mélange de 5 parties de formanilide et 3 parties de sulfure de phosphore au bain-marie pendant cinq à dix minutes. Le produit de la réaction traité par la soude étendue est précipité par l'acide chlorhydrique.

Le thioacétamide peut être préparé de même. Bernthsen avait déjà, en juin 1877, antérieurement à Hofmann, indiqué l'emploi du persulfure de phosphore (il le fait remarquer *Deut. chem. Gesell.*, t. XI, p. 503).

ALCALAMIDES DÉRIVÉS DES ACIDES AROMATIQUES ET DES AMIDES AROMATIQUES.

Ces alcalamides présenteront un ensemble de propriétés spéciales, dont l'origine s'explique par la nature aromatique du radical acide et du radical d'amine. Ce qui a été dit pour les amides dérivés des acides aromatiques leur est applicable; il en est de même de ce qui a été dit pour les amides dérivés d'acides gras et de bases aromatiques.

Les propriétés spéciales propres aux deux variétés d'amides aromatiques qui précèdent, se trouveront donc réunies dans cette dernière variété d'amides; ils pourront posséder en plus des propriétés autres, résultant du fait de la présence de deux radicaux aromatiques dans la même molécule : leur description l'établira. Examinons simplement l'action du perchlorure de phosphore sur des amides ainsi constitués.

Le perchlorure de phosphore transforme, dans certaines conditions, des amides aromatiques qui renferment deux noyaux aromatiques, tels que le benzanilide en chlorures spéciaux, tels que le chlorure de benzanilidyle. L'hydrogène sulfuré

sec agissant sur ces corps en solution benzinique donne des thiamides. Ces thiamides fondus avec le chlorhydrate de l'amine aromatique dont ils dérivent, donnent, conformément à la réaction générale de Bernthsen, des amidines (H. Leo, *Deut. chem. Gesell.*, t. X, p. 2133; *Bull. Chem.*, t. XXX, p. 546).

L'acide azotique peut agir sur l'acide aromatique, plutôt que sur le résidu d'amine aromatique, il en résulte un amide d'acide nitré (C. Mensching, *Ber. der Deut. chem. Gesell.*, t. XIII, p. 462; *Bull. chim.*, t. XXXV, p. 258). C'est ainsi que par action de l'acide azotique sur le salicylanilide, on a de l'a-nitrosalicylanilide. Ce composé nitré et les analogues se conduisent comme des acides.

Du nitrosalicylanilide, par action hydratante des alcalis, on peut séparer un nitrosalicylate.

La lecture de la description des différents amides dérivés d'acides aromatiques et d'amines aromatiques donnera des notions générales suffisantes sur les propriétés de ces composés; on ne s'y arrêtera donc pas plus longtemps.

AMIDES DÉRIVANT D'HYDROCARBURES NITRÉS.

La réduction de certains *carbures* aromatiques nitrés peut donner par plusieurs réactions des amides renfermant un résidu aromatique, ces amides pouvant être des urées composées. C'est ainsi que Kock, par réduction au moyen du zinc et de l'acide chlorhydrique du m-nitrotoluène, en a eu une monochlorotoluidine fusible à 83 degrés.

De cette base, on fait dériver la di-o-chloro-m-tolylurée, qui cristallise en feuillets fusibles à 271 degrés, et une urée sulfurée :

$$At\ldots \quad CS(AzH,C^6H^3,Cl,CH^2)^2,$$

cristallisant en petites aiguilles, fusibles à 177 degrés.

La température à laquelle on fait réagir détermine des variations dans la quantité de dérivé chloré formé et par conséquent dans la quantité d'amide chloré qu'on peut secondairement obtenir (Kock, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XX, p. 1567; *Bull. chim.*, t. XLVIII, p. 542).

Il est évident que ces urées ne répondent qu'à un des cas particuliers, l'amine obtenue primitivement par réduction permettant d'obtenir telle ou telle variété d'amide.

ANILIDES DES GLUCOSES.

On sait que les aldéhydes et les acétones donnent des composés azotés plus ou moins complexes, souvent basiques (voy. p. 4 et 13).

Les glucoses, en vertu de leur fonction aldéhydique, ont donné avec l'aniline des composés qualifiés anilides des glucoses.

Ils ont été préparés par B. Sorokine (*Deut. chem. Gesell.*, t. XIX, p. 513) en chauffant à une température peu élevée divers glucoses avec de l'aniline. Il a obtenu des anilides cristallisés avec le glucose ordinaire, le lévulose et le galactose.

Qu'il suffise d'indiquer la formation de ces composés qui, vu leur mode de formation, ne sont point des amides vrais.

ANILIDES DES DIACÉTONES.

On obtient les anilides des diacétones, at. $CH^3CO,CHX.CO.CH^3$, dans des conditions indiquées par M. A. Combes; quand on traite ces anilides par l'acide sulfurique concentré, cet acide les transforme en méthyl-quinoléines (A. Combes).

II

NITRILES

Dans les chapitres précédents on a fait connaitre les différentes variétés d'amides; on a donc parlé des nitriles et des imides. Mais les développements présentés ayant eu trait surtout aux amides proprement dits, il est nécessaire de faire des nitriles et des imides une étude spéciale, dont l'utilité ne saurait être douteuse, vu l'importance de ces corps, et surtout vu l'importance des nitriles. Commençons par l'étude des nitriles; la formule d'un nitrile est :

$$A + AzH^3 - 2H^2O^2,$$
$$A + A + AzH^3 - 4H^2O^2$$
ou
$$B + AzH^3 - 4H^2O^2, \quad \text{etc....}$$

(Voy. chap. III, spécialement p. 26 et 37).

HISTORIQUE

Le nom de nitrile fut donné par Dumas, en 1847, aux amides qui dérivent des sels ammoniacaux des acides monobasiques par perte de *deux* molécules d'eau. La caractéristique des nitriles des acides monobasiques, nitriles les plus simples, sera donc de régénérer le sel ammoniacal dont ils dérivent par fixation de $2H^2O^2$. Le premier nitrile fut découvert par Pelouze en 1834, en distillant le cyanure de potassium et l'éthylsulfate de potasse. Il obtint ainsi le cyanure d'éthyle, ou éther éthylcyanhydrique, ou propionitrile :

$$\underbrace{C^2Az.K}_{\text{Cyanure de potassium.}} + \underbrace{S^2.C^4H^5K.O^8}_{\text{Éthylsulfate de potasse.}} = \underbrace{S^2K^2O^8}_{\text{Sulfate de potasse.}} + \underbrace{C^6H^5Az.}_{\text{Propionitrile.}}$$

Le procédé suivi par Pelouze constitue l'une des méthodes générales de préparation des nitriles.

Fehling, en 1844, obtint en distillant le benzoate d'ammoniaque un corps qui en diffère par deux molécules d'eau. Ce corps est le benzonitrile :

$$\underbrace{C^{14}H^6AzH^3O^4}_{\text{Benzoate d'ammoniaque.}} = \underbrace{C^{14}H^5Az}_{\text{Benzonitrile.}} + 2\,H^2O^2.$$

Dumas non seulement constata que les nitriles par fixation d'eau régénèrent les sels ammoniacaux, mais il insista sur la généralité de cette réaction : la rapprochant de ses observations sur la distillation de l'oxalate neutre d'ammoniaque, il établit que les sels ammoniacaux des acides monobasiques donnent naissance à deux séries de composés qui toutes deux régénèrent le sel ammoniacal par fixation d'eau.

Ces deux classes de corps sont les amides qui dérivent du sel ammoniacal par perte de H^2O^2, et les nitriles qui en dérivent par perte de $2\,H^2O^2$.

Dumas, MM. Malagutti et Lablaize démontrèrent que les nitriles sont identiques avec les éthers cyanhydriques obtenus par le procédé de Pelouze ; en effet de même que le propionitrile obtenu par le procédé Dumas régénère par fixation d'eau le propionate d'ammoniaque, de même l'éther éthylcyanhydrique donne du propionate d'ammoniaque par fixation de $2\,H^2O^2$.

Théoriquement les sels d'amines paraissent susceptibles de perdre les éléments de l'eau à la manière des sels ammoniecaux, mais la considération de la formule théorique atomique des nitriles montre qu'on est alors en présence d'un produit différent des nitriles. On parlera plus loin de ces nitriles.

CONSTITUTION DES NITRILES.

Le mode de formation des nitriles et leurs réactions fondamentales suffisent pour en établir la constitution : ce sont des sels ammoniacaux répondant à un degré de déshydratation plus marquée que les amides. Quant à la classification, elle a été suffisamment indiquée dans la classification générale des amides. Si, pour étudier les nitriles, on se place au point de vue de la théorie atomique, on représente le sel ammoniacal d'un acide monobasique et monoatomique par R—COO(AzH⁴). Le sel donne un nitrile conformément aux équations suivantes :

$$\underbrace{R - COO(AzH^4)}_{\text{Sel ammoniacal.}} = \underbrace{\begin{matrix} CO - AzH^2 \\ | \\ R \end{matrix}}_{\text{Amide.}} + H^2O.$$

$$\underbrace{\begin{matrix} CO - AzH^2 \\ | \\ R \end{matrix}}_{\text{Amide.}} = \underbrace{\begin{matrix} C \equiv Az \\ | \\ R \end{matrix}}_{\text{Nitrile.}} + H^2O.$$

Les nitriles sont isomères avec les composés de constitution atomique C—Az—R nommés *carbylamines*, *isonitriles* ou *éthers isocyanhydriques*. Le

mode de formation des carbylamines est du reste différent du mode de formation des nitriles.

Les isonitriles sont les nitriles formiques de bases alcooliques. A ce titre ces composés sont des alcalamides à fonction simple. Leur étude est faite ailleurs. Voyez pour les isonitriles de la série grasse : *Alcalis organiques artificiels*, chap. III, p. 108.

Pour les atomistes la caractéristique des isonitriles est la formule de constitution $R'—Az\equiv C$ ou $R—Az=C$. C'est ainsi que l'isocyanure de méthyle ou méthylcarbylamine, éq. C^4H^3Az, en atomes: C^2H^3Az, peut être écrit $CH^3—Az\equiv C$ ou $CH^3—Az=C$.

Il se nomme encore nitrile méthylammiformique. Rappelons que les carbylamines s'obtiennent :

1° En traitant un éther iodhydrique par le cyanure d'argent sec, puis en faisant agir le cyanure de potassium sur le cyanure double formé ;

2° En traitant une amine primaire par le chloroforme en présence de potasse :

$$\text{At...}\quad C^2H^7Az + CHCl^3 + 3\,KOH = 3\,KCl + 3\,H^2O + C^2H^7,AzC.$$

Caractère différentiel fondamental d'une carbylamine et d'un nitrile.— Chimiquement, ce qui distingue essentiellement une carbylamine d'un nitrile, c'est que les agents d'hydratation ne transforment point une carbylamine en sel ammoniacal, mais en amine et en acide formique. La fixation d'une seule molécule d'eau donnerait un amide formique. En théorie atomique, la formule de constitution des carbylamines serait :

$$R - Az \equiv C \quad \text{ou} \quad R - Az = C.$$

Laquelle des deux formules est préférable? On constate que les carbylamines donnent des produits d'addition, des chlorhydrates par exemple, soit :

$$RAzC.HCl = R' - \underset{\displaystyle H\quad Cl}{\overset{}{Az}} = C.$$

Cette représentation graphique répond à l'hypothèse la plus simple, car la combinaison est effectuée sans supposer de changement dans la constitution moléculaire, hypothèse à laquelle il faudrait avoir recours avec la formule $R—Az\equiv C$. Quant à la position supposée pour le carbone, elle paraît indiquée par la facile oxydation des carbylamines :

$$\text{At...}\quad CH^3 - Az=C + O = \underbrace{CH^3 - Az = C = O}_{\text{Méthylcarbimide}},$$

et par la tendance qu'a cet atome de carbone à se séparer à l'état d'acide formique.

La différence entre les carbylamines et les nitriles étant établie, il convient

d'indiquer les procédés de préparation et les principales propriétés des nitriles. La distinction à faire entre ces composés et les carbylamines deviendra plus manifeste.

FORMATION ET PRÉPARATION DES NITRILES.

1° On chauffe le cyanure de potassium et un éther chlorhydrique ou sulfurique acide :

$$\underbrace{S^2HC^4H^5O^8}_{\text{Éther éthylsulfurique.}} + C^2AzK = KCl + \underbrace{C^4H^5,C^2Az.}_{\text{Propionitrile.}}$$

2° On déshydrate des sels ammoniacaux comme l'ont fait Dumas et Fehling :

$$\underbrace{C^4H^3AzH^4O^4}_{\text{Acétate d'ammoniaque.}} = 2\,H^2O^2 + \underbrace{C^2H^3,C^2Az.}_{\text{Acétonitrile.}}$$

$$\underbrace{C^8H^7AzH^4O^4}_{\text{Butyrate d'ammoniaque.}} = 2\,H^2O^2 + \underbrace{C^6H^7,C^2Az.}_{\text{Butyronitrile.}}$$

3° On peut modifier avec avantage le procédé de Letts en remplaçant le sulfocyanate de potasse par le sulfocyanate d'un métal lourd, le sulfocyanate de plomb de préférence. Le sel organique de plomb qui tend à se former est décomposé par l'hydrogène sulfuré, de telle sorte que la totalité de l'acide aromatique est utilisée et transformée en nitrile.

Quant au sulfocyanate de plomb, on l'obtient en précipitant un sulfocyanate soluble, puis on le dessèche. Il subit un commencement de décomposition vers 190 degrés; or cette température est celle exigée pour préparer les nitriles.

Le benzonitrile se prépare assez bien par ce procédé, le rendement étant de 50 à 55 pour 100 de l'acide benzoïque employé. L'équation ci-dessous représente les proportions les meilleures :

$$\text{Éq...}\quad \underbrace{2\,C^{14}H^6O^4}_{\text{Acide benzoïque.}} + \underbrace{2\,C^2AzS^2Pb}_{\text{Sulfocyanate de plomb.}} = 2\,C^{14}H^5Az + Pb^2S^2 + H^2S^2 + 2\,C^2O^4.$$

(Gerhardt Kruss, *Deut. chem. Gesell.*, t. XVII, p. 1766; *Bull. chim.*, t. XLIV, p. 209.)

4° Pour préparer les nitriles des acides gras élevés, F. Krafft et B. Stauffer (*Ber. der Deut. chem. Gesell.*, t. XV, p. 1728; *Bull. chim.*, t. XXXVIII, p. 399) transforment d'abord les acides en amides, par action successive du perchlorure de phosphore et de l'ammoniaque aqueuse. Les amides ainsi obtenus sont purifiés par cristallisation dans l'alcool et enfin distillés avec de l'anhydride phosphorique.

Les auteurs de ce procédé l'ont appliqué à la préparation des lauramide et

lauronitrile, myristamide et myristonitrile, palmitamide et palmitonitrile, ainsi que du stéaronitrile.

5° Les phénols ou certains de leurs dérivés peuvent être transformés en nitriles, mais mieux et plus exactement au point de vue du rendement en acides carbonés.

En 1854, Scrugham distillant le phosphate neutre de phényle (préparé avec le phénol et le perchlorure de phosphore) sur du cyanure de potassium, obtint du benzonitrile.

Cette réaction fut appliquée de nouveau par Heim. Les nitriles obtenus fournissent par saponification les acides correspondants. On a ainsi obtenu en partant du phénol, du crésylol et des deux naphtols, les acides benzoïque, toluique et naphtoïque (Merz, *Ber. der Deut. chem. Gesell.*, t. XVI, p. 512; *Bull. chim.*, t. XL, p. 327).

Quoi qu'il en soit de ces réactions, il importe de constater que le rendement est mauvais.

6° On obtient des *nitriles complexes* dans les conditions suivantes : par action de l'acide cyanhydrique sur l'aldéhyde ammoniaque, on a de l'hydrocyanaldine (Strecker); par addition à ce mélange d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique étendu, abandon du tout dans des vases fermés, soit à la lumière, soit dans l'obscurité, on constate la formation de nitriles complexes (S. C. Passavant, *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CC, p. 120 à 139; *Bull. de la Soc. chimiq.*, t. XXXIV, p. 644).

Le temps joue dans la réaction un rôle capital; ainsi, molécules égales d'acide cyanhydrique à 30 pour 100 et d'aldéhyde ammoniaque, abandonnent, après élévation spontanée de température, une couche huileuse.

C'est de l'*amidopropionitrile :*

Éq... $C^6H^6Az^2$.
At... $CH^3,CH(AzH^2),CAz$.

Le mélange total convenablement agité, exposé à la lumière, laisse former dans la partie aqueuse de longs cristaux.

Ces cristaux sont de l'*imidopropionitrile :*

Éq... $(C^6H^4Az)^2,AzH$.
At... $(CH^3,CH.CAz)^2,AzH$.

Le mélange, au bout de quelques semaines, donne des cristaux très courts.

Ces cristaux sont de l'*hydrocyanaldine :*

Éq... $(C^6H^4Az)^3Az$.
At... $(CH^3,CH\ CAz)^3Az$.

Enfin, plus tard encore, on a de la *parahydrocyanaldine :*

Éq... $n[(C^6H^4Az)^3Az]$.

REMPLACEMENT DE AzH^2, DANS UN COMPOSÉ AMIDÉ, PAR LE GROUPEMENT ÉQ. C^2Az, AT. CAz.

Les applications de la réaction de Sandmeyer pour remplacer, dans un composé, AzH^2 par le cyanogène sont réalisées comme il suit d'après F. Ahrens (*Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XX, p. 2952; *Bull. chim.*, t. XLIX, p. 509).

Un amidophénol devient cyanophénol et acide phénol, quand on ajoute une solution de nitrite d'éthyle à une dissolution alcoolique d'un chlorhydrate d'ortho-amidophénol; par addition d'éther le diazoïque formé précipite, puis on ajoute, par petites portions, du cyanure de potassium, du sulfate de cuivre et de l'eau. Il se dégage de l'azote et par addition d'acide chlorhydrique on a un orthocyanophénol.

Le paramidoacétophénone donne un diazoïque quand on ajoute à sa solution du cyanure de cuivre à l'ébullition. On sépare par l'éther un composé qui existe dans le produit insoluble formé; la liqueur éthérée évaporée donne du *cyanoxime* :

$$\text{At...}\quad C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} CAz \\ C(AzOH)CH^3, \end{array} \right.$$

que nous n'avons point à décrire.

Le paramidobenzophénone donne, d'une manière analogue, du cyanobenzophénone.

PROPRIÉTÉS DES NITRILES.

Propriétés physiques. — Les nitriles se différencient nettement des carbylamines par leurs propriétés physiques. Les carbylamines présentent une odeur désagréable, une moindre densité.

Les carbylamines ont un point d'ébullition de 17 degrés à 18 degrés moins élevé que les nitriles isomères. La volatilité des nitriles oxygénés et chlorés a été étudiée par L. Henry (*Comptes rendus*, t. C, p. 1075, 1502) qui a posé les règles suivantes :

1° Le remplacement de H^2 par $O(O=16)$ dans un chaînon CH^3, ou CH^2, a pour conséquence une élévation proportionnelle dans le point d'ébullition;

2° Il en est de même du remplacement de H^3 par Az;

3° Par contre, si les deux remplacements ont lieu simultanément, le point d'ébullition est beaucoup plus bas que ne l'indiqueraient les règles précédentes;

4° Le remplacement de Cl par CAz élève le point d'ébullition, mais l'élévation est bien moindre quand la substitution a lieu dans un groupe COCl que dans un groupe CH^2Cl;

5° Ces remarques ne s'appliquent que quand les substitutions ont lieu dans deux groupes immédiatement voisins. Sinon les différences produites par les deux substitutions s'ajoutent purement et simplement (*Bull. chim.*, t. XLIV, p. 455).

Pour confirmer les règles données, M. L. Henry étudia deux groupes d'isomères :

Le cyanoformiate d'éthyle et l'acétoxyacétonitrile ;

Le cyanacétate d'éthyle et l'acétoxypropionitrile.

Entre les deux premiers il y a une différence des points d'ébullition égale à 60 degrés.

Entre les deux derniers elle est de 90 degrés (L. Henry, *Comptes rendus*, 1866, t. CII, p. 768 ; *Bull. chimiq.*, t. XLVI, p. 62). On peut trouver les développements de cette question au *Bulletin de la Société chimique*. Quoi qu'il en soit, on constate des anomalies dans les points d'ébullition de certains nitriles, les acétonitriles chlorés, par exemple, et leurs dérivés.

Ainsi l'acétonitrile monochloré distille à 123-124°,5, le bichloré à 112-113 degrés, le trichloré à 83°,5-84 degrés, contrairement à la règle qui veut que le remplacement de H par Cl élève le point d'ébullition (Herm. Bauer, *Lieb. Ann.*, t. CCXXIX, p. 163 à 198 ; *Bull. chim.*, t. XLVI, p. 357).

Propriétés chimiques. — 1° Les nitriles par fixation de deux molécules d'eau régénèrent le sel ammoniacal dont ils dérivent. Cette hydratation s'obtient par l'ébullition prolongée avec une base, ou plus facilement avec l'acide chlorhydrique ou l'acide azotique étendus :

$$\text{Éq}\ldots\ \underbrace{C^2H^3,C^2Az}_{\substack{\text{Acétonitrile}\\ \text{ou}\\ \text{cyanure de méthyle.}}} + KHO^2 + H^2O^2 = AzH^3 + \underbrace{C^4H^3KO^4}_{\substack{\text{Acétate}\\ \text{de potasse.}}}$$

Cette réaction constitue une méthode de préparation des acides qui contiennent deux équivalents de carbone de plus que l'alcool dont dérive l'éther cyanhydrique.

2° Les nitriles se transforment en amides secondaires par combinaison avec les acides organiques :

$$\underbrace{C^2AzH}_{\substack{\text{Formionitrile}\\ \text{ou acide}\\ \text{cyanhydrique.}}} + \underbrace{C^4H^4O^4}_{\substack{\text{Acide}\\ \text{acétique.}}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C^4HO^2 \\ C^4H^3O^2 \end{matrix}\right\rangle AzH}_{\text{Formoacétonitrile.}} \quad \text{ou} \quad \left.\begin{matrix} C^2HO^2 \\ C^4H^3O^2 \\ H \end{matrix}\right\} Az.$$

3° En tant que composés incomplets, les nitriles peuvent s'unir aux hydracides pour donner des composés peu stables.

4° *Action de l'eau oxygénée.* — Cette action a été déterminée par A. Radziszewski (*Deut. chem. Gesell.*, t. XVIII, p. 355 ; *Bull. chim.*, t. XLV, p. 566). L'eau oxygénée transforme les nitriles en dérivés amidés, d'après l'équation suivante :

$$\text{Éq}\ldots\ R,C^2Az + 2\,H^2O^4 = R,C^2O^2.AzH^2 + 2\,O^2 + H^2O^2.$$
$$\text{At}\ldots\ R,CAz + 2\,H^2O^2 = R,CO,AzH^2 + O^2 + H^2O.$$

La réaction est faite à 40 degrés en solution alcaline. Le cyanogène, par

exemple, se transforme quantitativement en oxamide quand on le traite par de l'eau oxygénée à 3 pour 100.

5° *Action des nitriles sur le benzile.* — Cette action a été étudiée par Fr. R. Japp et Rich. Tresidder (*Ber. der Deut. chem. Gesell.*, t. XVI, p. 2652; *Bull. chim.*, t. XLII, p. 475).

Les nitriles paraissent donner des produits d'addition en se combinant au benzile. On ajoute peu à peu deux molécules du nitrile à une molécule de benzile délayé dans quatre fois son poids d'acide sulfurique concentré; le benzile se dissout. Au bout de quelque temps, la solution versée dans de l'eau abandonne un produit qui cristallise dans l'alcool. La formule de réaction est :

$$\text{Éq...}\quad C^{28}H^{10}O^{4} + 2\,\text{nitrile} + H^{2}O^{2} = \ldots$$
$$C^{28}H^{10}O^{4} + 2\underbrace{C^{6}H^{5}Az}_{\text{Propionitrile.}} + H^{2}O^{2} = C^{40}H^{22}Az^{2}O^{6}.$$

L'acide sulfurique étendu dédouble ce corps, à l'ébullition, en acide propionique, benzile et ammoniaque.

Le benzile et le benzonitrile réagissent de même, mais les cristaux obtenus se combinent à une demi-molécule d'alcool.

6° *Transformation des nitriles en imides.* — A. Pinner a étudié (*Deut. chem. Gesell.*, t. XVI, p. 352 à 363; *Bull. chim.*, t. XL, p. 208) la transformation des nitriles en imides.

α. — Le gaz chlorhydrique agissant sur un mélange d'alcool et de nitrile produit un éther chloramidé :

$$\text{For. at.}\quad R - C \begin{cases} AzH^{2} \\ OR'.HCl \\ Cl, \end{cases}$$

qui par perte de HCl se transforme rapidement en un éther chlorimidé :

$$\text{For. at.}\quad R - C \begin{cases} AzH \\ OR' \end{cases} .HCl.$$

Cependant, si le nitrile employé est le nitrile formique (acide cyanhydrique), la réaction est différente, car, avec l'alcool éthylique, l'éthyformimide qui devrait se former est rapidement détruit par l'alcool. Il est cependant possible de l'obtenir en employant la quantité strictement nécessaire d'alcool absolu, l'acide cyanhydrique anhydre, et en ajoutant de l'éther pur (voy. *loc. cit.*).

Le cyanure d'éthylène, le gaz chlorhydrique et l'alcool éthylique donnent du chlorhydrate d'éthylsuccinimide.

β. — Avec le nitrile formique les réactions sont différentes. Les réactions des éthers formimidiques sont de deux ordres : ou le groupement AzH est remplacé par un radical d'alcool, d'où résulte un éther orthoformique (les alcools agissent ainsi); ou le groupement oxyalcoolique OR est remplacé par AzH^{2}, AzHR ou enfin AzR^{2} (ainsi agissent l'ammoniaque et les amines) (Pinner, *Deut. chem. Gesell.*, t. XVI, p. 1643 à 1655; *Bull. chimiq.*, t. XLII, p. 16).

7° *Action des radicaux organo-métalliques sur les nitriles.* — E. Frankland a étudié (*Jour. of the chemical Society*, t. XXXVII, p. 560, 740; *Bull. chimiq.*, t. XXXVII, p. 160, 161) l'action des radicaux organo-métalliques sur les nitriles et sur leurs analogues.

Frankland, en collaboration avec M. Louis, a fait réagir l'azobenzide sur une solution éthérée de zinc-éthyle : il se dégage de l'éthylène, de l'hydrure d'éthylène, et il se produit une gelée qui, décomposée par l'eau, donne encore des gaz et de l'aniline. Les formules suivantes représentent les réactions :

Éq... $(C^{12}H^5)^2Az^2 + 4[(C^4H^5)^2Zn^2] = 2[Az(C^{12}H^5)(ZnC^4H^5)^2] + 2C^4H^4 + 2C^4H^6.$
At... $Az^2(C^6H^5)^2 + 4[(C^2H^5)^2Zn] = 2[Az(C^6H^5)(ZnC^2H^5)^2] + 2C^2H^4 + 2C^2H^6.$

Éq... $Az(C^{12}H^5)(Zn^2C^4H^5)^2 + 4H^2O^2 = Az(C^{12}H^5)H^2 + 2C^4H^6 + 2[Zn^2O^2,H^2O^2].$
At... $Az(C^6H^5)(ZnC^2H^5)^2 + 4H^2O = Az(C^6H^5)H^2 + 2C^2H^6 + 2Zn(OH)^2.$

En chauffant à 150 degrés le zinc éthyle et le benzonitrile (Frankland et J. Castell Evans) il y a formation de *cyaphénine:*

Éq... $C^{42}H^{15}Az^3.$
At... $C^{21}H^{15}Az^3.$

Par réaction à froid, et en refroidissant, du zinc éthyle sur le phénylacétonitrile, en chauffant à la fin, il y a formation d'un corps, cristallisant en fines aiguilles et de petits cristaux d'apparence rhomboédrique. La formule empirique des aiguilles est

Éq... $C^{16}H^7Az.$
At... $C^8H^7Az.$

Cette formule doit être triplée, et ces aiguilles seraient de la *cyanbenzine.* Les rhomboèdres seraient de la benzacine :

Éq... $C^{32}H^{27}Az^3O$

(Frankland et Harry Thompkins.)

Le zinc-éthyle absorbe le cyanogène à froid en donnant du propionitrile et du cyanure de zinc (Frankland et Colborne Grahaw).

8° *Action du chlorure d'aluminium sur les nitriles.* — Le chlorure d'aluminium se combine directement avec certains nitriles. Dans le cas de l'acétonitrile on constate un dégagement de chaleur considérable. Quand, dans un vase refroidi et contenant de l'acétonitrile, on fait tomber peu à peu le chlorure d'aluminium, il se dissout en déposant une poudre blanche cristalline. Par la chaleur on se débarrasse de l'acétonitrile; la poudre blanche chauffée régénère de l'acétonitrile. Ce corps blanc renferme 17,41 pour 100 d'aluminium, et 69,21 pour 100 de chlore.

La formule du composé serait CH^3CAz,Al^2Cl^6, soit pour l'aluminium 17,50 pour 100 et pour le chlore 69,50 pour 100.

La combinaison se fait donc molécule à molécule (Genvresse, *Bull. chim.*, t. XLIX, p. 341).

Il se combine de même à l'acétonitrile monochloré, molécule à molécule (Genvresse).

Quand on fait réagir une molécule d'acétonitrile et une demi-molécule de chlorure d'aluminium au réfrigérant, pendant douze heures en présence de benzine, il se dégage de l'acide chlorhydrique; la masse refroidie est ensuite versée peu à peu dans l'eau froide, elle produit alors le bruit d'un fer rouge au contact de l'eau. Le produit de la réaction, c'est-à-dire le nitrile non décomposé et la benzine se réunissent à la surface de l'eau; séparés et séchés sur du chlorure de calcium, ils sont soumis à la distillation. La benzine passe d'abord, puis un mélange de benzine et de nitrile de 80 à 120 degrés, du nitrile presque pur de 120 à 130 degrés; puis une petite quantité d'un autre liquide passe de 130 à 190 degrés. Ce liquide, au bout de quelque temps, donne des cristaux en petite quantité, leur point de fusion est celui de l'acide orthotoluique.

On a eu aussi de l'acide benzoïque. La benzine étant pure, ces acides s'expliquent difficilement.

Le nitrile obtenu fut le nitrile de l'acide orthotoluique :

$$\text{At}\ldots \quad C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH^3 \\ CAz. \end{matrix} \right.$$

On est donc porté à admettre que, par suite de l'action du chlorure d'aluminium, 1 at. de H du groupement at. C^6H^5 a été remplacé par CH^3, ou 1 H a été transporté de C^6H^5 par CH^2; mais en fait, dans ces réactions, le rendement est faible et elles ne sauraient constituer un procédé de préparation, au moins dans les conditions des opérations effectuées.

Nitriles aromatiques.

Étant donné le sel ammoniacal d'un acide aromatique, par déshydratation, dans les conditions ordinaires, on a le nitrile de cet acide. Parmi les propriétés de cette variété de nitriles il faut remarquer les suivantes : quand on réduit les nitriles aromatiques par le sodium et l'alcool, il se forme l'hydrocarbure dont ils dérivent, de l'acide cyanhydrique et une amine primaire. Ce dernier fait a été constaté d'abord par Ladenburg.

Si les hydrocarbures sont susceptibles de donner facilement des produits d'addition avec l'hydrogène, ces hydrures prennent naissance; tel est, par exemple, le cas des deux naphtonitriles :

$$\text{At}\ldots \quad C^{10}H^7Az + 2H^2 = C^{10}H^8,H^2 + CAzH.$$

(E. Bamberger, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XX, p. 1702; *Bull. chimiq.*, t. XLVIII, p. 542.)

Nitriles polyazotés.

En supposant un acide bibasique ou un acide tribasique, le sel ammoniacal neutre de cet acide contiendra soit deux, soit trois molécules d'ammoniaque. Il donnera un nitrile par perte, deux fois ou trois fois répétée, de $2\,H^2O^2$, soit B un acide bibasique :

$$B.\ 2\,AzH^3 - 4\,H^2O^2 = \text{nitrile.}$$

Soit T un acide tribasique :

$$T.\ 3\,AzH^3 - 6\,H^2O^2 = \text{nitrile.}$$

La génération de ces nitriles et des nitriles intermédiaires a été indiquée au chapitre III.

Ajoutons que certains nitriles monoazotés se polymérisent dans des conditions variables, et donnent par là même des nitriles qu'on peut regarder comme polyazotés.

Nitriles oxygénés.

On peut rencontrer des nitriles dérivant de la combinaison avec l'ammoniaque d'acides dans lesquels l'atomicité est supérieure à la basicité. Il est évident que le sel ammoniacal neutre d'un de ces acides, moins autant de fois $2\,H^2O^2$ que cet acide possède de basicités ou d'oxhydryles acides, donnera un nitrile oxygéné.

Prenons les exemples les plus simples, la notion théorique étant facilement étendue à un cas quelconque. Les acides lactique, formobenzoylique et salicylique peuvent servir d'exemples.

L'acide lactique, acide alcool, donnera un nitrile par déshydratation du sel ammoniacal, soit :

$$\text{Éq..}\quad C^6H^6O^6,AzH^3 - 2\,H^2O^2 = C^6H^5AzO^2.$$
$$\text{At...}\quad CH^3,CHOH,CO^2H,AzH^3 - 2\,H^2O = CH^3,CHOH,CAz.$$

L'acide salicylique, acide phénol, donnera :

$$\text{Éq...}\quad C^{14}H^6O^6,AzH^3 - 2\,H^2O^2 = C^{14}H^5AzO^2.$$
$$\text{At...}\quad C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix} \right.,AzH^3 - 2\,H^2O = C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} OH \\ CAz. \end{matrix} \right.$$

Nous ne développerons pas davantage cette question (voy. E. Grimaux, *Bull. de la Soc. chim.*, t. XIII, p. 27).

Nitriles des alcalis organiques.

Les combinaisons des alcalis organiques et des acides peuvent-elles par élimination d'eau donner des nitriles ?

Pour répondre à cette question, il suffit de considérer les formules théoriques générales des amides et des nitriles.

Un amide de l'ammoniaque est en atomes :

$$R - CO,AzH^2.$$

Le nitrile est $R - C \equiv Az$; or on constate à première inspection que les 2 H disparaissent du groupement amidogène.

Supposons un alcalamide :

$$R - CO,AzHR'.$$

La même réaction déshydratante n'est point applicable simplement ; au lieu d'avoir :

$$R - CO,AzH^2 = R - C \equiv Az + H^2O,$$

on aurait :

$$R - CO,AzHR' = R - C \equiv Az + R'HO.$$

Au lieu d'une élimination d'eau, on aurait production d'un alcool ou d'un phénol.

Si la déshydratation s'effectue autrement, il faut que le produit qui en résulte puisse par réaction inverse, c'est-à-dire par hydratation, régénérer le sel de l'amine.

Les nitriles dérivant des formiates d'amines sont les carbylamines (A. Gautier).

En étendant aux autres sels d'amines, si l'on préparait ces nitriles spéciaux, ce qui est applicable aux formiates de ces bases, on doit reconnaître la possibilité de la formation de nombreux isomères. On a en effet différents sels d'amines présentant même composition centésimale et ne contenant ni le même acide, ni la même amine ; tels sont l'acétate de méthylamine et le formiate d'éthylamine, l'acétate d'éthylamine et le propionate de méthylamine.

Ces composés donneraient par perte de $2H^2O^2$ des produits de même formule, mais de constitution différente :

$$\text{Éq...}\quad C^4H^4O^4,AzH^2C^2H^3 - 2H^2O^2 = C^6H^5Az.$$
$$\text{Éq...}\quad C^2H^2O^4,AzH^2C^4H^5 - 2H^2O^2 = C^6H^5Az.$$

Le nombre des isomères possibles, dans un cas quelconque, peut être déterminé ; car il suffit de connaître le nombre d'atomes de carbone contenu dans le nitrile. Soit un nitrile renfermant n atomes de carbone, on remarquera que l'on peut théoriquement obtenir en réalité n isomères. Le carbone de l'acide pouvant varier de $n - 1$ à $n - (n - 1)$, et réciproquement le carbone de l'amine

variant en proportion inverse. Ajoutons l'éther cyanhydrique, dont le radical alcoolique contient $n - 1$ atomes de carbone et qui lui-même renferme n atomes. On aura donc en tout $n + 1$ isomères répondant à la formule $C^nH^{n+2}Az$, l'acide étant supposé un acide gras.

Si nous considérons les produits obtenus, nous constatons qu'en fait on n'a point obtenu le nitrile de l'acétate d'aniline.

Ce nitrile serait :

$$\text{Éq...} \quad C^4H^4O^4,C^{12}H^5Az,H^2 - 2H^2O^2 = C^{16}H^7Az.$$

On connaît une combinaison de

$$C^{16}H^7Az$$

et de l'aniline qui est

$$C^{16}H^7Az,C^{12}H^5AzH^2.$$

Cependant, quand on obtient le composé :

$$\text{Éq...} \quad C^{16}H^7Az,$$
$$\text{At...} \quad C^8H^7Az,$$

on constate que

$$\text{At...} \quad C^8H^7Az = C^7H^7,CAz$$

est du benzonitrile.

On peut donc avec les alcalamides d'acides gras et d'amines aromatiques obtenir des nitriles. Nous indiquerons ici les conditions de leur formation.

PRÉPARATION DES NITRILES EN PARTANT DES FORMYLAMIDES AROMATIQUES.

En chauffant le formanilide avec la poudre de zinc en excès, il se dégage de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone, et de l'acide carbonique; on perçoit nettement l'odeur de phénylcarbylamine, puis celle du benzonitrile. Par distillation on a un mélange de benzonitrile et de beaucoup d'aniline. Le rendement en benzonitrile est environ 10 pour 100 du poids de formanilide. En chauffant dans un tube de verre le même mélange, le tube étant traversé par un courant d'hydrogène, le rendement atteint 20 pour 100 (K. Gasiorowski et V. Merz, *Ber. der deut. Chem. Gesell.*, t. XVIII, p. 1001 ; *Bull. chim.*, t. XLV, p. 921).

III

IMIDES

Dans un des chapitres précédents, il a été dit en quelques mots ce qu'on doit entendre par imides. Revenons à l'étude de cette variété d'amides, car, bien que les imides soient peu nombreux, ils présentent une grande importance théorique.

HISTORIQUE ET DÉFINITION.

C'est en 1834 que F. d'Arcet, par action de l'ammoniaque sur l'acide succinique anhydre, obtint un corps cristallisé qu'il nomma succinamide. Ne se contentant point de décrire le corps qu'il avait obtenu, il fait remarquer que ce composé, succinamide, absorbe une molécule d'eau lorsqu'on le fait cristalliser au sein de ce véhicule. Le corps ainsi formé répondait à la formule de l'amide hydraté; ou en envisageant le phénomène à un autre point de vue, on pouvait comparer le corps en question au bisuccinate d'ammoniaque.

En 1835, Laurent, examinant une matière résineuse provenant de la rectification de l'essence d'amandes amères, trouva que cette substance renfermait de la benzoïne et un corps nouveau qu'il nomma benzimide. Le benzimide était cristallisé, neutre, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther et dans l'alcool. L'acide sulfurique le transformait en acide benzoïque et sulfate d'ammoniaque; traité par la potasse, il fournissait du benzoate de potasse et de l'ammoniaque. Laurent le représentait par la formule $C^{28}H^{10}O + HAz$.

Le *benzimide* ou *hydrure de cyanobenzoïle*, que nous représentons par la formule en équivalents $C^{16}H^{18}Az^{2}O^{4}$, étudié par Laurent (*Ann. de chim. et de phys.*, 1835, t. LIX, p. 397; *Rev. scient.*, t. X, p. 120), a été également l'objet des recherches de Zinin (*Rev. scient.*, t. III, p. 44), de Grégory (*Compt. rendus*, 1845, p. 307) et de Gerhard en collaboration avec Laurent (*Compt. rendus*, 1850, p. 116). Laurent, ayant déterminé l'action de la potasse sur le benzimide, expliquait simplement la réaction : « Il suffit, disait-il, que cette substance puisse décomposer deux équivalents d'eau pour régénérer de l'acide benzoïque et de l'ammoniaque, dans les proportions nécessaires pour former du bibenzoate d'ammoniaque. »

Laurent fait remarquer que ce corps est bien différent du benzamide, connu depuis 1812, lequel correspondait au benzoate neutre.

Après avoir découvert le benzimide, ce chimiste crut retrouver le groupe AzH dans le corps découvert par d'Arcet et le nomma succinimide.

Le radical AzH *était désigné par lui sous le nom d'imide et représenté par* Im; on le désigne aujourd'hui sous le nom d'*imidogène*.

Le groupe des imides fut donc créé en prenant comme type fondamental le succinimide.

Laurent supposait que dans les imides AzH remplace l'oxygène des acides bi ou polybasiques.

Le naphtalate d'ammoniaque donnant par la distillation sèche du naphtalimide, dont il représentait la formule par

$$\text{At}\ldots\ C^{16}H^{4}O^{2}(\text{Im}),$$

comparable à celle de l'acide anhydre

$$C^{16}H^{4}O^{2}(O),$$

Im bivalent semblait y remplacer O bivalent. Laurent admettait que la déshydratation du sel ammoniacal se faisait aux dépens de l'oxygène de l'acide et de deux équivalents d'hydrogène de l'ammoniaque. Mais, d'un autre côté, Berzelius faisait remarquer que d'autres hypothèse étaient possibles. Laurent range en 1844 (*Compt. rend.*, t. XIX, p. 1096) les imides parmi les *protogénides*.

Parmi les imides il distingue les biimides. Les biimides sont des anhydrides qui absorbent quatre atomes d'eau pour former un sel acide ammoniacal bibasique (Laurent).

Tout en disant que les imides sont des anhydrides de sels ammoniacaux d'acides bibasiques, Laurent donne cependant le nom d'imides à des composés dérivés d'acides monobasiques. Mais pour ces derniers corps, il élève quelques doutes sur l'existence du groupe imide dans leur molécule.

Gerhardt, en 1844-45, dans son *Précis de chimie*, divise les composés azotés en deux groupes. Les uns dérivent d'un radical provenant de l'acide azotique; les autres, sorte de combinaison copulée, dérivent par substitution à l'oxygène du reste $AzH^3 - H^2 = Am$. Ces corps étaient qualifiés *ammonides*.

Le succinimide fait partie du groupe désigné sous le nom d'*anhydrides amidés*.

Gerhardt donnait bien les propriétés caractéristiques des imides, mais sous le nom d'acides amidés, d'anhydrides amidés, il les réunissait aux nitriles.

Il ne faisait point usage du mot imide, et cependant on continuait de l'employer; différentes explications étaient données sur la nature de ces corps par Kolbe, Schlossberger, Gerhardt et Wurtz.

Gerhardt, revenant donc sur cette question des imides en 1854, arrive aux conclusions suivantes :

1° Les acides bibasiques contiennent des groupes organiques indivisibles, qui équivalent non à un mais à deux atomes d'hydrogène. Le succinyle possède cette propriété. Le succinamide se rattache au type ammoniaque doublé :

$$Az^2\begin{cases}H^2\\H^2\\H^2\end{cases} \qquad \underbrace{Az^2\begin{cases}\text{Succinyle}\\H^2\\H^2.\end{cases}}_{\text{Succinamide.}}$$

Le succinimide dérive d'une seule molécule d'ammoniaque :

$$Az \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} \right. \qquad \underbrace{Az \left\{ \begin{matrix} \text{Succinyle} \\ H. \end{matrix} \right.}_{\text{Succinimide.}}$$

2° Les imides produisent des acides amidés en fixant les éléments de l'eau. Inversement ces acides engendrent des imides par perte d'eau :

$$\underbrace{Az \left\{ \begin{matrix} \text{Succinyle} \\ H \end{matrix} \right.}_{\text{Succinimide.}} + H^2O = \underbrace{HO,Az \left\{ \begin{matrix} \text{Succinyle} \\ H \\ H. \end{matrix} \right.}_{\text{Acide succinamique.}}$$

3° Les différents amides sont des azotures ou des diazotures, selon que leur molécule dérive d'une ou de deux molécules d'ammoniaque.

Laurent en 1854, dans sa *Méthode de chimie*, expose l'ensemble de ses idées sur les imides. Il fait remarquer que les imides peuvent, comme les amides, régénérer, par fixation d'eau, les acides et l'ammoniaque, ce qui est exact; mais il qualifie d'imides des dérivés d'acides monobasiques.

Gerhardt dans son *Traité de chimie organique* (2e édit., t. IV) établit nettement ce que sont les amides. Au chapitre premier de ce fascicule sur les amides, on a donné un abrégé de la classification des azotures établie par cet illustre chimiste. Dans cette classification Gerhardt remarqua que dans une molécule d'ammoniaque 2H peuvent être remplacés soit par 2 radicaux d'acide monovalents, ces radicaux étant identiques ou différents, d'où amide secondaire (ex. : le benzoïl salicylamide); soit par un seul radical bivalent. Ces amides secondaires $A \left\{ \begin{matrix} R'' \\ H \end{matrix} \right.$ sont dits imides. Ce sont les dérivés des bisels d'ammoniaque formés par les acides bibasiques. Tels seraient les composés suivants :

Carbonimide....... At. $CHAzO = Az \left\{ \begin{matrix} CO'' \\ H, \end{matrix} \right.$

si l'on considère l'acide carbonique comme bibasique;

Succinimide.............. $C^4H^5AzO^2 = Az \left\{ \begin{matrix} C^4H^4O^{2\prime\prime} \\ H; \end{matrix} \right.$

Pyrotartrimide............ $C^5H^7AzO^2 = Az \left\{ \begin{matrix} C^5H^6O^{2\prime\prime} \\ H; \end{matrix} \right.$

Phtalimide................ $C^8H^5AzO^2 = Az \left\{ \begin{matrix} C^8H^4O^{2\prime\prime} \\ H; \end{matrix} \right.$

Camphorimide............ $C^{10}H^{15}AzO^2 = Az \left\{ \begin{matrix} C^{10}H^{14}O^{2\prime\prime} \\ H. \end{matrix} \right.$

Le sens du mot imide est donc maintenant précisé bien nettement par Gerhardt. Cependant la constitution attribuée au succinimide ne fut point admise par Mendelejeff (*Zeits. für Chemie*, nouvelle série, t. IV, p. 658).

En 1871, Menschutkin définit les imides, des dérivés amidés, se transformant en acides amidés par fixation d'ammoniaque. Il résulte de ce qui précède que les imides sont des amides secondaires, dont les deux atomes d'hydrogène de l'ammoniaque sont remplacés par le résidu d'un acide polybasique auquel on aurait enlevé deux oxhydryles.

On peut les considérer aussi comme dérivant de sels ammoniacaux acides, auxquels on aurait fait perdre deux molécules d'eau.

Les imides sont donc des amides d'une espèce particulière dont les représentants sont peu nombreux. Il n'en est point de même des *composés imidogénés*, c'est-à-dire des corps quelconques qui renferment le groupement AzH. Inutile de s'arrêter à cette idée; disons simplement que tout imide renferme, ou est supposé renfermer, le radical imidogène AzH, mais que la présence de AzH dans une molécule organique ne suffit point pour établir que cette molécule est un imide.

Schlossberger et Kolbe ont envisagé le succinimide comme la combinaison d'un nitrile secondaire avec l'acide :

$$\text{At}\ldots\ C^2H^4(CAz)^2 + C^2H^4(COOH)^2,$$

ce qui correspond en réalité à deux fois la formule :

$$\text{At}\ldots\ C^2H^4 \left\langle \begin{matrix} CAz \\ COOH \end{matrix} \right. ,$$

qui est celle de l'acide cyanopropionique. Mais Erlenmeyer lui assigne la formule :

$$\text{At}\ldots\ \left. \begin{matrix} CH^2 - CO \\ CH^2 - CO \end{matrix} \right\rangle AzH,$$

le caractère acide résidant dans l'hydrogène du groupement AzH uni aux deux groupes CO. Pour trancher ces opinions, Landsberg a recherché si les imides analogues peuvent fournir les sels de n'importe quel métal, ainsi que des éthers.

Le succinimide éthylique :

$$\text{At}\ldots\ C^2H^4 \left\langle \begin{matrix} CAz \\ COOC^2H^5 \end{matrix} \right. ,$$

devrait fournir par saponification de l'acide succinique et de l'alcool : au contraire,

$$\text{At}\ldots\ C^2H^4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle AzC^2H^5,$$

doit donner de l'acide succinique et de l'éthylamine; or c'est cette dernière réaction qui concorde avec l'expérence (Max. Landsberg, *Liebig's Ann. der Chem.*, t. CCXVI, p. 172, 213; *Bull. chim.*, t. XXXIX, p. 651).

On conçoit l'existence de *diimides* et de *triimides*. Il suffit de supposer une molécule double ou triple d'ammoniaque dans laquelle 4 ou 6 atomes d'hydrogène seront remplacés par un radical d'acide polyvalent, ce radical étant obtenu par perte de 4 ou de 6 oxhydriles dans l'acide polybasique.

Les diimides ou les triimides peuvent encore être considérés comme provenant d'un sel di ou triammoniacal d'un acide tétrabasique ou hexabasique par perte de 4 ou de 6 molécules d'eau.

Quelques propriétés, dont on parlera plus loin, venant s'ajouter aux considérations qui précèdent permettent de déterminer nettement si un composé azoté est ou non un imide. Cet historique, et les développements présentés pour préciser le sens du mot imide, montrent combien l'étude des imides est délicate; on pourra consulter avec fruit l'*Histoire des imides*, par le docteur Ch. Blarez (*Thèse d'agrégation de la Faculté de médecine de Paris*, 1883). Nous nous inspirerons de ce travail dans la suite du présent paragraphe.

FORMATION ET PRÉPARATION DES IMIDES.

Les imides se forment ou se préparent dans les conditions suivantes :

1° On chauffe à 150-200 degrés les sels ammoniacaux acides des acides bibasiques.

Ce procédé est général et permet d'obtenir la majorité des imides.

L'imide se forme en même temps que se séparent 2 molécules d'eau :

$$C^{2n}H^{2p+4}O^8,AzH^3 = 2H^2O^2 + C^{2n}H^{2p+3}AzO^4,$$
$$= 2H^2O^2 + \left.\begin{matrix}(C^{2n}H^{2p+2}O^4)'' \\ H\end{matrix}\right\} Az.$$

En atomes, nous pouvons représenter un acide bibasique et diatomique par $HO - R'' - OH$; son sel ammoniacal acide sera $HO - R'' - OAzH^4$. La formule suivante représente la formation d'un imide :

$$HO - R'' - OAzH^4 - 2H^2O = \left.\begin{matrix}R'' \\ H\end{matrix}\right\} Az.$$

$$\underbrace{C^6H^4 \left\langle \begin{matrix}CO,OAzH^4 \\ CO,OH\end{matrix}\right.}_{\text{Phtalate acide.}} = 2H^2O + \underbrace{C^6H^4 \left\langle \begin{matrix}CO \\ CO\end{matrix}\right\rangle AzH.}_{\text{Phtalimide.}}$$

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix}CO \\ CO\end{matrix}\right\rangle Az = Az \left\{\begin{matrix}C^8H^4O^{2''} \\ H.\end{matrix}\right.$$

2° On distille brusquement les sels ammoniacaux neutres des mêmes acides :

$$\underbrace{C^3H^4 \left\langle \begin{matrix}CO,OAzH^4 \\ CO,AzH^4\end{matrix}\right.}_{\text{Citraconate neutre.}} = AzH^3 + \underbrace{C^3H^4 \left\langle \begin{matrix}CO,OH \\ CO,OAzH^4.\end{matrix}\right.}_{\text{Citraconate acide.}}$$

$$C^3H^4 \left\langle \begin{matrix}COOH \\ COOAzH^4\end{matrix}\right. = 2H^2O + \underbrace{C^3H^4 \left\langle \begin{matrix}CO \\ CO\end{matrix}\right\rangle AzH.}_{\text{Citraconimide.}}$$

3° On fait agir le gaz ammoniac sec sur l'anhydride d'un acide bibasique. La réaction est vive; le dégagement de chaleur est accompagné d'une production de vapeur d'eau.

Ainsi fut primitivement obtenu le succinimide :

$$\underbrace{C^4H^4O^3}_{\text{Anhydre succinide.}} + AzH^3 = H^2O + \underbrace{Az \left\{ \begin{array}{l} C^4H^3O^{2\prime\prime} \\ H. \end{array} \right.}_{\text{Succinimide.}}$$

Ce procédé n'est pas général comme les deux précédents, il ne réussit point avec l'acide camphorique anhydre.

4° On chauffe à la cornue les amides acides des acides bibasiques, soit l'acide camphoramique.

Il se sépare une molécule d'eau. Parfois l'action de la chaleur ne conduit point seule au résultat, on fait alors intervenir un déshydratant énergique tel que l'anhydride phosphorique.

Par ce procédé on obtient le camphorimide, l'acide camphoramique donnant par action de la chaleur de l'eau et de l'imide camphorique :

$$Az \left\{ \begin{array}{l} \left(C^8H^{14} \left< \begin{array}{l} CO,OH \\ CO \end{array} \right. \right)' \\ H \\ H \end{array} \right. = H^2O + Az \left\{ \begin{array}{l} \left(C^8H^{14} \left< \begin{array}{l} CO \\ CO \end{array} \right. \right)'' \\ H, \end{array} \right.$$

ou

$$C^8H^{14} \left< \begin{array}{l} CO \\ CO \end{array} \right> AzH.$$

5° On chauffe à 150-200 degrés les diamides des acides bibasiques, il se dégage une molécule d'ammoniaque.

Soit le diamide succinique :

$$Az^2 \left\{ \begin{array}{l} C^4H^4O^{2\prime\prime} \\ H^2 \\ H^2 \end{array} \right. = AzH^3 + \underbrace{Az \left\{ \begin{array}{l} C^4H^4O^{2\prime\prime} \\ H. \end{array} \right.}_{\text{Succinimide.}}$$

6° On obtient quelques amides par l'action de la chaleur sur les sels monoammoniacaux d'acides triatomiques bibasiques.

Soit le malate acide d'ammoniaque, sel acide d'un acide triatomique bibasique, l'acide malique. Chauffé à 170-200 degrés, il perd trois molécules d'eau et donne un imide, le fumarimide :

$$\text{At...} \quad \underbrace{\begin{array}{l} CH^2 - COOH \\ | \\ CH \;\; - COOAzH^4 \\ | \\ OH \end{array}}_{\text{Malate acide d'ammonium.}} = 3H^2O + \underbrace{\begin{array}{l} CH - CO \\ \| \\ CH - CO \end{array} \Big> AzH.}_{\text{Fumarimide.}}$$

$$\begin{array}{l} CH - CO \\ \| \\ CH - CO \end{array} \Big> AzH = Az \left\{ \begin{array}{l} C^4H^2O^{2\prime\prime} \\ H. \end{array} \right.$$

7° Les composés imidés se forment dans des conditions que nous n'avons point à décrire et qu'on trouvera exposées ailleurs dans l'*Encyclopédie*; ajoutons cependant encore un mot : avec les acides organiques et les amines, sous l'influence du chlorure de zinc, il y a formation de bases, analogues à certains composés imidés. L'acide formique et la diphénylamine donnent ainsi l'acridine, isomère du carbazol ou imidodiphényle :

$$\text{At...}\quad C^{12}H^9Az = \left.\begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^4 \end{matrix}\right\rangle AzH.$$

(A. Bernthsen et Fr. Bender, *Ber. der Deut. chem. Gesell.*, t. XVI, p. 1802; *Bull. chimiq.*, t. XLII, p. 57.)

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES

Propriétés physiques. — Les imides sont solides, ordinairement cristallisables, fusibles et souvent volatils sans décomposition.

Les uns sont solubles dans l'eau et y cristallisent avec une ou une demi-molécule d'eau. Quelques-uns ne sont solubles dans ce dissolvant que grâce à une élévation de température; d'autres y sont insolubles, aussi bien à chaud qu'à froid.

Ils se dissolvent généralement, mais en proportions très variables, dans l'alcool, l'acétone, l'éther et la benzine.

Propriétés chimiques. — La stabilité des imides est très variable, certains imides sont doués d'une grande stabilité, d'autres au contraire se décomposent facilement : c'est vraisemblablement cette dernière propriété qui explique le petit nombre d'imides connus. Lorsque au contraire les imides sont stables, cette propriété est tellement marquée qu'on peut les dissoudre dans l'acide sulfurique concentré et les précipiter de cette solution par addition d'eau sans qu'ils éprouvent de modification.

Sous l'influence d'une température élevée ils se décomposent et peuvent être complètement détruits.

En chauffant des imides avec du zinc, on a, dans certains cas, obtenu du pyrrol.

L'action de l'eau ou des hydratants est caractéristique des imides. En fixant une ou deux molécules d'eau ils régénèrent ou un acide amidé ou le sel ammoniacal acide de l'acide bibasique dont ils dérivent. Mais l'hydratation étant obtenue au moyen des alcalis (et elle se produit facilement au moyen de la chaux), l'ammoniaque est dégagée : le succinimide donne ainsi un succinate alcalin :

$$\underbrace{C^2H^4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle AzH}_{\text{Succinamide.}} + H^2O = \underbrace{C^2H^4 \left\langle \begin{matrix} CO,OH \\ CO,AzH^2. \end{matrix} \right.}_{\text{Acide succinamique.}}$$

$$C^2H^4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle AzH + 2H^2O = \underbrace{C^2H^4 \left\langle \begin{matrix} CO,OH \\ CO,OH \end{matrix} \right.}_{\text{Acide succinique.}} + AzH^3.$$

Si l'hydratation est obtenue au moyen de l'eau, on retombe sur le sel monoammoniacal :

$$C^2H^4 \left< \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right> AzH + 2H^2O = C^2H^4 \left< \begin{matrix} COOH \\ COOAzH^4. \end{matrix} \right.$$

Quand les alcalis agissent sur les imides, le métal se substitue d'abord à l'hydrogène de AzH pour donner un véritable sel, les imides jouant le rôle d'amide :

$$Az \left\{ \begin{matrix} R'' \\ H \end{matrix} \right. + M'OH = Az \left\{ \begin{matrix} R'' \\ M \end{matrix} \right. + H^2O.$$

Un métal bivalent agirait comme un métal monovalent mais en remplaçant H^2, ou H dans deux molécules d'imide :

$$Az \left\{ \begin{matrix} R'' \\ H \end{matrix} \right. + Az \begin{matrix} R'' \\ H \end{matrix} + M''O = H^2O + \begin{matrix} Az \left\{ \begin{matrix} R' \\ \searrow \end{matrix} \right. \\ \qquad M''. \\ Az \left\{ \begin{matrix} \swarrow \\ R' \end{matrix} \right. \end{matrix}$$

Une solution d'ammoniaque faible détermine par l'ébullition la fixation d'une molécule d'eau sur les imides, et l'ammoniaque se combine à l'acide amidé formé :

$$\underbrace{C^2H^4 \left< \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right> AzH}_{\text{Succinimide.}} + H^2O + AzH^3 = \underbrace{C^2H^4 \left< \begin{matrix} CO,OAzH^4 \\ CO,AzH^2. \end{matrix} \right.}_{\text{Succinimate d'ammoniaque.}}$$

L'ammoniaque concentrée en vase clos, l'action étant prolongée longtemps, donne avec les imides des diamides. Il en est de même quand on fait agir sur les imides une solution concentrée d'ammoniaque dans l'alcool :

$$\underbrace{C^4H^4O^{2''}AzH}_{\text{Succinimide.}} + AzH^3 = \underbrace{C^2H^4 \left< \begin{matrix} CO\,AzH^2 \\ CO.AzH^2. \end{matrix} \right.}_{\text{Diamide succinique.}}$$

Les éthers isocyaniques se combinent en formant des éthers complexes.

ACTION DES CHLORURES D'IMIDES SUR LES AMINES.

Les *amidines* ou *amimides* qui résultent de l'action des amines sur les chlorures d'imides ont été obtenues par O. Wallach. On peut les définir : des composés basiques qui résultent de la substitution du radical bivalent AzH à l'oxygène des amides. Leur formule générale en théorie atomique est donc :

$$R - C \left< \begin{matrix} AzH^2 \\ AzH. \end{matrix} \right.$$

Dans cette formule R représente un radical hydrocarboné monovalent.

En fait, les amidines sont à rapprocher à la fois des amides et des amines, mais elles peuvent de préférence être considérées comme des bases et à ce titre elles trouvent place parmi les amines (voy. *Ency. chim.*, t. VIII, Chimie organique, 6e fasc., *Alcalis organiques*, 1re sect., p. 118, par M. Bourgoin).

Nous en parlons cependant ici spécialement à cause de leurs relations théoriques avec les amides et en nous réservant de renvoyer le lecteur à l'article *Alcalis organiques*.

Ces amidines contenant le groupement amidogène AzH^2 et le groupement imidogène AzH, on peut supposer 1, 2 ou 3 H remplacés par 1, 2 ou 3 radicaux monovalents, d'où résulteraient des amidines mono, bi et trisubstituées. On peut supposer aussi H^2 remplacé par un radical bivalent. On pourrait enfin supposer les 3 H remplacés par un radical unique, le radical étant trivalent. Remarquons cependant qu'on ne connaît point les amidines substituées suivantes :

$$R - C \begin{cases} AzH^2 \\ AzX' \end{cases} \quad R - C \begin{cases} AzX'' \\ AzH \end{cases} \quad \text{et} \quad R - C \begin{cases} Az \\ Az \end{cases} X'''.$$

Toutes les tentatives faites pour obtenir ces composés n'ont point donné de résultat.

Les amidines se divisent en amidines simples, ou amidines non substituées, et en amidines substituées.

I. — Amidines simples. Voy. *Alcalis artificiels*, p. 118.

Rappelons qu'elles se produisent, entre autres conditions :

1° Par action oxydante de l'air sur une solution ammoniacale de thiamide;

2° Par action du sublimé sur une solution ammoniacale de thiamide ;

3° Par action de l'ammoniaque alcoolique sur un mélange de nitrile et d'alcool préalablement traité par l'acide chlorhydrique.

II. — Amidines monosubstituées. Voy. *Alcalis artificiels*, p. 119.

Parmi les réactions des amidines monosubstituées on doit remarquer spécialement l'action de l'acide sulfhydrique sur ces amidines.

S^2 en éq., ou S en atom., se substitue d'abord à un groupement AzH, d'où formation d'un thiamide substitué et d'ammoniaque. Ou encore, le soufre remplace comme dans le premier cas le groupe AzH, mais simultanément le groupement AzHR abandonnant le radical alcoolique ou phénolique R au lieu d'ammoniaque, on a une amine. Il se forme donc alors une amine et un thiamide non substitué.

Le sulfure de carbone donne des sulfocyanates d'amidines et des thiamides substitués.

III.— Amidines bisubstituées.

Elles se rangent dans trois groupes que nous indiquons simplement :

α. Amidine.......... $R - C \begin{cases} AzX \\ AzHX. \end{cases}$

β. Isoamidine........ $R - C \begin{cases} AzH \\ AzXX. \end{cases}$

γ. Amidine.......... $R - C \begin{cases} AzH \\ Az \end{cases} X''.$

Voy. *Alcalis organiques artificiels*, p. 119.

IV. — Amidines trisubstituées. Voy. *Alcalis organiques artificiels*, p. 120.

Parmi les amidines dérivées des acides gras il convient de remarquer les méthénylamidine, diméthénylamidine symétrique ou dissymétrique, diacétylméthénylamidine, éthénylamidine, propionamidine, capronamidine (voy. *Alcalis artificiels*, p. 121 à p. 129).

A ces composés se rattachent les *guanidines*, amides à fonction complexe.

La *guanidine* $C^2H^5Az^3$ est un amide à fonction complexe ; c'est une *diamine-amide*, c'est un corps jouant le rôle de base :

$$\underbrace{C^2H^4Az^2O^2}_{\text{Urée.}} + AzH^3 - H^2O^2 = \underbrace{C^2H^5Az^3}_{\text{Guanidine.}}$$

Pour les atomistes la formule de constitution de la guanidine est :

$$AzH{=}C \begin{cases} Az^2H^2 \\ AzH^2. \end{cases}$$

Les *guanidines* sont en réalité des polyamines monoacides (voy. *Alcalis naturels*, p. 129 et suivantes).

SELS DES IMIDES.

Un équivalent d'hydrogène étant remplaçable par un métal dans un imide, il en résulte que les imides se conduisent comme les acides et donnent de véritables sels.

On a désigné ces sels par le nom de l'imide auquel on ajoute celui du métal terminé en ique : soit la combinaison du succimide et du cuivre, elle sera qualifiée succinimide cuivrique.

Formation et préparation des sels d'imides. — Les sels d'imides s'obtiennent par les quelques procédés généraux suivants :

1° On fait dissoudre l'imide dans l'alcool et l'on ajoute à cette solution une solution alcoolique de potasse ou de soude.

Si le sel de potasse ou de soude formé est peu soluble dans l'alcool, il précipite. Si sa solubilité croît notablement avec l élévation de la température, on l'obtient cristallisé par refroidissement de sa dissolution.

S'il est très soluble, on détermine parfois la précipitation par addition d'éther.

2° On prépare en particulier les sels d'argent en chauffant une solution concentrée de l'imide dans l'alcool avec de l'azotate d'argent, et l'on ajoute un peu d'ammoniaque.

Le sel d'argent précipite, blanc, pulvérulent et cristallin.

3° Les imides étant instables, on a recours à un procédé détourné. On obtient par exemple l'isocyanate de potasse par oxydation du cyanure de potassium.

4° On obtient les autres sels de ces mêmes imides par double décomposition, et en utilisant la solubilité plus ou moins grande des produits de réaction dans les divers dissolvants ordinaires.

Propriétés. — Les sels d'imides sont stables, mais humides ils se décomposent ; ils sont les uns solubles, les autres insolubles dans l'eau.

Tantôt ils sont amorphes ; tantôt ils cristallisent, auquel cas ils renferment de l'eau de cristallisation.

Ils peuvent par combinaison avec les oxydes métalliques former des sels basiques.

Les sels d'imides sont avides d'eau, ce qui explique leur instabilité dans l'air humide ; les uns à froid, les autres à l'ébullition absorbent l'eau pour se transformer en sel de l'acide amidé (ou amide acide simple) qui diffère de l'imide par une molécule d'eau. L'hydratation peut aller plus loin ; dans le cas des isocyanates il se forme du gaz carbonique, de l'ammoniaque et un carbonate.

Le succinimide argentique ajouté à une solution d'iode donne un succinimide iodé, l'iode remplaçant l'argent.

Le cyanure de mercure se combine à certains imides et semble donner des sels doubles.

Les acides étendus s'emparent du métal combiné à l'imide, et l'hydrogène de l'acide remplaçant le métal l'imide est régénéré. Avec le carbonimide on a les produits de décomposition, soit de l'acide carbonique et de l'ammoniaque.

ÉTHERS DES IMIDES.

De même que dans les imides $Az \left\{ \begin{matrix} R'' \\ H \end{matrix} \right.$ on a H remplaçable par un métal M', de même cet H est remplaçable par un radical alcoolique, ce qui donne un éther d'imide. Soit :

$$Az \left\{ \begin{matrix} R'' \\ H \end{matrix} \right. + C^{2n}H^{2n+2}O^2 = H^2O^2 + Az \left\{ \begin{matrix} R''. \\ C^{2n}H^{2n+1}. \end{matrix} \right.$$

Ce radical $C^{2n}H^{2n+1}$ peut être quelconque; il suffit que ce soit un radical d'hydrocarbure monovalent.

Ces éthers des imides sont souvent plus stables que les imides eux-mêmes, car on en connaît un certain nombre dont on n'a pu obtenir l'imide à l'état libre. Ceci est vrai en particulier pour les éthers phénylés, éq. $Az \left\{ \begin{matrix} R'' \\ C^{12}H^5 \end{matrix} \right.$.

Préparation. — Les éthers des imides se préparent dans différentes conditions. Blarez classe comme il suit les procédés de préparation (Blarez, *loc. cit.*, p. 42) :

1° On distille les anhydrides d'acides bibasiques avec une solution aqueuse de la monamine dont on veut fixer le radical (Michaël).

2° On traite les solutions alcooliques d'imides par les quantités théoriques d'alcoolate sodique et d'iodure du même radical alcoolique. On sépare l'iodure de sodium et l'on distille dans un courant de gaz carbonique (M. Landsberg).

3° On distille le sel ammoniacal acide de l'acide bibasique avec l'amine renfermant le radical alcoolique qu'on veut substituer à H (M. Menchutkine).

4° On distille un isocyanate alcalin avec l'éther sulfurique acide de l'alcool dont on veut substituer le radical à l'hydrogène de l'imide (Wurtz).

5° Les sulfocarbimides alcooliques, éthers du sulfocarbimide ou éthers isosulfocyaniques, se préparent par la distillation des sulfocarbimides bisubstitués correspondants avec l'acide phosphorique anhydre.

L'acide chlorhydrique produit le même dédoublement.

6° Les éthers du sulfocarbimide s'obtiennent plus facilement en décomposant par la chaleur et en présence d'eau les sels des acides thiosulfocarbamiques alcooliques, sels obtenus par l'action des amines en solution alcoolique sur le sulfure de carbone :

$$\text{At}\ldots \quad \underbrace{2CS \left\langle \begin{matrix} AzHC^2H^5 \\ SAg \end{matrix} \right.}_{\text{Éthylthiosulfocarbamate d'argent.}} = \underbrace{2(CS = Az - C^2H^5)}_{\text{Éthylsulfocarbimide.}} + Ag^2S + H^2S.$$

Propriétés. — L'eau décompose facilement les sulfocarbimides alcooliques, elle décompose également les éthers des carbimides mais moins facilement.

La carbimine éthylique donne avec l'eau de la diéthylurée et du gaz carbonique :

$$\text{Éq}\ldots \quad 2Az \left\{ \begin{matrix} C^2O^{2\prime\prime} \\ C^4H^{5\prime} \end{matrix} \right. + H^2O^2 = \underbrace{Az^2 \left\{ \begin{matrix} C^2O^2 \\ (C^4H^5)^2 \\ H^2. \end{matrix} \right.}_{\text{Diéthylurée.}} + C^2O^4$$

Les sulfocarbimides alcooliques donnent une monamine :

$$Az \left\{ \begin{matrix} C^2S^{2\prime\prime} \\ C^4H^5 \end{matrix} \right. + H^2O^2 = \underbrace{AzH^2,C^4H^5}_{\text{Éthylamine.}} + \underbrace{C^2S^2O^2}_{\text{Oxysulfure de carbone.}}$$

L'oxysulfure de carbone, au contact de l'eau, donne de l'hydrogène sulfuré et de l'acide carbonique.

Les éthers d'imides décomposés par la potasse régénèrent l'acide dont l'amide a tiré son origine, mais l'azote ammoniacal se fixe sur le résidu alcoolique et donne une monamine.

Le méthylcarbimide et l'éthylcarbimide donneront donc de la méthylamine et de l'éthylamine, en même temps que du carbonate de potasse :

$$Az \left\{ \begin{matrix} C^2O^{2''} \\ C^2H^3 \end{matrix} \right. + 2KHO^2 = AzH^2,C^2H^3 + C^2K^2O^6.$$

$$Az \left\{ \begin{matrix} C^2O^{2''} \\ C^4H^5 \end{matrix} \right. + 2KHO^2 = AzH^2,C^4H^5 + C^2K^2O^6.$$

Avec l'éthylsuccinimide on aura de l'éthylamine et du succinate de potasse :

$$\underbrace{Az \left\{ \begin{matrix} C^4H^4(C^2O^2)^{2''} \\ C^4H^5 \end{matrix} \right.}_{\text{Éthylsuccinimide.}} + 2KHO^2 = AzH^2,C^4H^5 + \underbrace{C^4H^4 \left\langle \begin{matrix} C^2O^4K \\ C^2O^4K. \end{matrix} \right.}_{\text{Succinate neutre de potasse.}}$$

De même l'éthylphtalimide a donné de l'éthylamine et du phtatale neutre de potasse (M. Landsberg).

Les éthers du sulfocarbimide présentent des réactions moins simples : ils donnent sous l'influence de la potasse du sulfure de potassium, du carbonate de potasse et une urée dialcoolique ou des produits de sa décomposition.

Ces phénomènes sont dus à des réactions secondaires de l'amine produite sur l'éther sulfocarbimique non décomposé.

L'ammoniaque aqueuse et les amines se combinent directement aux carbimides et aux sulfocarbimides alcooliques pour donner des urées sulfurées composées.

De ces éthers M. Blarez rapproche les éthers phénylés qui sont mieux connus que les autres, tout en faisant bien remarquer qu'en réalité ces phénylimides ne sont plus des imides mais des ammoniaques tertiaires (Blarez, *loc. cit.*, p. 46).

Les PHÉNYLIMIDES se préparent comme il suit : on chauffe lentement un mélange d'aniline et d'anhydride de l'acide d'où dérive l'imide.

On reprend le précipité par l'eau ou l'alcool bouillant et par refroidissement le phénylimide se sépare.

Les phénylimides sont en petites aiguilles cristallines ou sous forme de précipités cristallins, incolores, insipides ou d'une saveur fraîche et légèrement acide.

Leurs points de fusion sont variables; plusieurs fondent vers 100 degrés. Parfois ils se subliment sans fondre, et sont volatils sans décomposition. Ces corps sont plus solubles dans l'alcool et dans l'éther que dans l'eau.

COMPOSÉS IMIDOGÉNÉS.

Le sens du mot imide est donc bien défini. Les imides dérivent de sels ammoniacaux acides et renferment le radical AzH.

Par extension certains chimistes qualifièrent imides des composés différents, dans lesquels le radical AzH semble exister ou plutôt peut être supposé. Cette qualification ne saurait être admise, on peut qualifier de tels composés des noms de *corps midés* ou *imidogénés*, mais non d'imides. Certains de ces composés présentent avec les imides, on doit le reconnaître, des rapports plus ou moins marqués, nous en parlerons rapidement afin d'en donner une idée. On a même nommé imides des composés répondant à la formule générale $Az\left\{\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right.$, R'' étant un radical alcoolique bivalent, c'est-à-dire un radical non oxygéné.

Il est évident que ces corps ne sont point des imides vrais, mais on peut les en rapprocher. En tout cas les composés imidogénés auxquels il est bon de s'arrêter sont les imines, les alcoolimides, les uréides, les chlorures d'imides et les amidines (Blarez). Nous avons déjà parlé des chlorures d'imides et des amidines.

IMINES.

Ces corps ne se rapprochent des imides qu'en ce qu'ils contiennent AzH, mais le radical B'' n'étant point oxygéné on ne peut en faire des imides. Ils sont en réalité comparables aux alcalis artificiels, et nous ne devons point oublier que les *alcalis secondaires* $Az\left\{\begin{matrix}R\\R\\H\end{matrix}\right.$ avaient été nommés par Hofmann *bases imidées*. En supposant $R + R = R''$ on a :

$$Az\left\{\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right. \text{ comparable à } Az\left\{\begin{matrix}R\\R\\H.\end{matrix}\right.$$

Ces composés $Az\left\{\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right.$ sont donc mieux désignés sous le nom d'*imines*, désignation employée par M. Ladenburg.

En comparant les amines primaires et les amines secondaires $Az\left\{\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right.$, on remarque qu'il y a entre ces deux séries de corps les mêmes rapports qu'entre les amides et les imides. Soit R' et R'' représentant des radicaux non oxygénés, X' et X'' représentant des radicaux d'acides, on aura :

$$\underbrace{Az\left\{\begin{matrix}R'\\H\\H\end{matrix}\right.}_{\text{Amines primaires.}} \qquad \underbrace{Az\left\{\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right.}_{\text{Imines.}} \qquad \underbrace{Az\left\{\begin{matrix}X'\\H\\H\end{matrix}\right.}_{\text{Amides.}} \qquad \underbrace{Az\left\{\begin{matrix}X''\\H\end{matrix}\right.}_{\text{Imides.}}$$

Gerhardt rattachait la pipéridine et la conicine aux alcalis secondaires ou bases imidées de Hofmann ; d'après ce qui vient d'être dit on peut les considérer comme des imines. Le camphimide, imide de l'acide camphique, =at. $C^{10}H^{15}Az$, ne contenant point d'oxygène, rentre peut-être dans cette classe.

ALCALIMIDES.

Un courant de gaz chlorhydrique donne à 220-230 degrés, avec la leucine ou acide amido-caproïque, at. $C^6H^{13}AzO^2$, un corps, insoluble dans l'eau, l'ammoniaque, la potasse et les acides faibles, répondant à la formule at. $C^6H^{10}O,AzH$, identique avec le nitrile leucique de Bopp (Kœhler, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. LVIII). Kœhler, pour différencier le produit qu'il avait obtenu des nitriles qui dérivent des amides monoatomiques, car son composé dérivait d'un résidu biatomique, le nomma *leucimide*.

Les rapports entre le leucimide et l'acide amidocaproïque sont :

$$\underbrace{Az\left\{\begin{matrix} C^5H^{10}COOH \\ H \\ H \end{matrix}\right.}_{\text{Acide amidocaproïque.}} - \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{Az\left\{\begin{matrix} C^5H^{10}CO'' \\ H. \end{matrix}\right.}_{\text{Leucimide.}}$$

De même l'acide lactamidique (alanine) donne dans un courantde gaz chlorhydrique à 180-200 degrés du lactimide (J. Preux) :

$$\underbrace{Az\left\{\begin{matrix} C^2H^4COOH \\ H \\ H \end{matrix}\right.}_{\text{Acide lactamidique.}} - H^2O = \underbrace{Az\left\{\begin{matrix} C^2H^4CO'' \\ H. \end{matrix}\right.}_{\text{Lactimide.}}$$

Les composés analogues au leucimide, sont-ils des amides ? A cette question il convient de répondre (Blarez, *loc. cit.*, p. 51 et suivantes) : ces corps par fixation d'une ou deux molécules d'eau régénèrent un amide acide ou acide amidique, puis l'acide ; soit, pour les corps indiqués ci-dessus, les acides lactique et leucique. Mais les imides vrais dérivent d'acides diatomiques et bibasiques, tandis que ces composés dérivent d'acides diatomiques et monobasiques.

Ces corps sont en réalité des dérivés d'une amine acide : tel serait l'acide lactamidique dérivant de l'acide lactique :

$$\text{At...}\left\{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH,OH \\ | \\ COOH. \end{matrix}\right.$$

$$\left\{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH,OH \\ | \\ CO,OH \end{matrix}\right. + AzH^3 = H^2O + \underbrace{\left\{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH,AzH^2 \\ | \\ COOH. \end{matrix}\right.}_{\text{Acide lactamidique, amine acide ou acide alcali.}}$$

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH,AzH^2 \\ | \\ COOH \end{matrix} - H^2O = \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH \end{matrix} \!\!>\! AzH.$$

Lactimide.

En réalité ces corps ne méritent point la qualification d'imide, mais sont justement nommés alcalimides.

Certains produits d'hydratation des albuminoïdes trouveraient place parmi les alcalimides. Des alcalimides se rapprochent également les dérivés imidés des acides phénols (voy. Blarez, p. 52, 53 et 54).

URÉIDES.

Parmi les uréides, corps qui dérivent de l'urée par substitution de radicaux acides à un ou plusieurs équivalents ou atomes d'hydrogène, des groupes AzH^2, il existe des uréides renfermant, une fois ou deux fois AzH soudé à un radical d'acide. Ces corps ont donc été considérés parfois comme des composés imidogénés. Malgré certains points de ressemblance avec les imides, ils en diffèrent cependant d'une façon marquée. Remarquons d'abord que les imides ne renferment qu'un radical d'acide, les uréides au contraire donnent par hydratation au minimum deux acides, l'acide carbonique et un autre acide. Ainsi l'acide parabanique fournira de l'acide carbonique et de l'acide oxalique par hydratation. De plus on peut considérer non le groupement AzH, mais regarder le groupement complexe AzHR (R étant un radical d'amide) comme un groupement unique.

COMPOSÉS IMIDÉS DIVERS.

Dans les composés imidés trouvent place :

1° Le groupe des dioxyanthraquinones ;

2° Les composés du groupe de l'indigo (oxindol, dioxindol, isatine, etc.) ;

3° Les azoïques ;

4° Les diamides dans lesquels un radical acide trivalent remplace 3H de l'ammoniaque ; soit la phénylaconitimide :

$$At\ldots\ Az^2 \left\{ \begin{matrix} C^6H^3O^{3'''} \\ (C^6H^5)^2 \\ H. \end{matrix} \right.$$

On pourrait supposer :

$$Az^2 \left\{ \begin{matrix} C^6H^3O^{3'''} \\ C^6H^5 \\ H^2 \end{matrix} \right. \quad \text{ou} \quad Az^2 \left\{ \begin{matrix} C^6H^3O^{3'''} \\ H^3. \end{matrix} \right.$$

L'un de ces corps contient en effet Az^2H^2, soit 2 AzH; mais quoique renfermant le radical AzH, il ne saurait être considéré comme un imide vrai;

5° Un grand nombre de composés dans lesquels on suppose l'existence de l'imidogène (voy. Ch. Blarez, p. 59 à 62).

CLASSIFICATION DES IMIDES.

Une classification des imides, si l'on qualifiait imide tout corps renfermant ou supposé renfermant le radical hypothétique imidogène AzH″, serait des plus complexes. Il faudrait dans ce cas admettre autant de classes d'imides qu'il existe de fonctions chimiques; il faudrait de plus des classes particulières pour les corps à fonction mixte.

Mais en supposant que les imides sont uniquement les composés qui renferment AzH″ et un radical oxygéné bivalent d'acide polybasique R″, soit $Az\left\{\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right.$, la classification de ces corps se simplifie. De même que les amides se divisent en amides qui renferment AzH^2 et diamides qui renferment $2\,AzH^2$ et en triamides qui renferment $3\,AzH^2$, de même on peut supposer des imides contenant AzH, 2 AzH et 3 AzH, d'où l'on aura des imides mominides des diimides et des triimides.

On peut supposer de plus des imides dérivant:

1° D'acides bibasiques à fonction simple;

2° D'acides bibasiques à fonction complexe;

3° D'acides dont la basicité est supérieure à deux.

D'où:

I. — Monimides.

1° Monimides dérivés d'acides bibasiques à fonction simple.
Succinimide.

2° Monimides dérivés d'acides bibasiques à fonction complexe.
Dérivés d'acides alcools : Tartrimide.
— *d'acides bibasiques amidés :* Glutimide.

3° Monimides dérivés d'acides polybasiques :
Citrimide (inconnu).
Phénylcitrimide.

II. — Diimides.

On connaît les dérivés éthylénique et phénylique du carbodiimide (inconnu), at. CAz^2H^2:

$$CAz^2(C^2H^5)^2;$$
$$CAz^2(C^6H^5)^2.$$

III. — Triimides.

On a voulu placer ici le tricarbimide ou acide cyanurique :
Mellimide ou paramide at. $C^6(C^2O^2AzH)^3$.

IV

SÉRIE DU CYANOGÈNE

NOTIONS THÉORIQUES SUR LA SÉRIE DU CYANOGÈNE.

Le cyanogène, l'acide cyanhydrique et les composés qui s'y rattachent plus ou moins directement, sont des amides.

Les différents corps dans lesquels on admet la présence du radical cyanogène ont été réunis en une série qualifiée *série cyan ique*, ou plus exactement *série du cyanogène*; car la désignation *série cyanique* a été appliquée plus exactement aux corps liés à l'acide cyanique.

L'ensemble des connaissances possédées en chimie organique au moment de la belle découverte de Gay-Lussac, et pendant un certain nombre d'années après cette découverte, conduisait en effet, avec une apparence logique, à constituer un tel groupe. Plus tard, l'habitude plus encore que toute autre cause fit respecter un groupe que l'on trouvait commode, dans lequel les relations entre différents composés paraissaient être les mêmes que celles qui relient entre eux les composés du chlore, mais en fait il y avait là plus d'apparence que de réalité.

La notion de fonction, qui apporta en chimie organique l'ordre et la lumière, nous montre que les différents composés du cyanogène sont les amides ou les nitriles des acides organiques les plus simples.

Les amides de l'acide formique et de l'acide carbonique comprennent en effet l'acide cyanhydrique et ses dérivés, le cyanogène, les acides cyanique, sulfocyanique, les urées, etc.

La théorie de ces corps se présente donc sous deux points de vue, selon qu'on les envisage comme des amides, ou comme des corps dérivés d'un radical composé spécial, le cyanogène.

Examinons d'abord les amides des acides formique et carbonique.

1° L'acide formique engendrera deux amides principaux :

Amide formique..... $C^2H^3AzO^2 = C^2H^2O^4,AzH^3 - H^2O^2$;
Nitrile formique..... $C^2HAz = C^2H^2O^4,AzH^3 - 2H^2O^2$.

Le nitrile formique C^2HAz est l'acide cyanhydrique. L'acide cyanhydrique sous l'influence prolongée des acides ou des alcalis reproduit en effet l'acide formique. Cette réaction est caractéristique des amides, elle suffit à établir l'identité du nitrile formique et de l'acide cyanhydrique.

2° L'*acide carbonique* et ses sels répondent au type $C^2H^2O^6$. Si l'on considère l'acide carbonique comme dérivé du formène C^2H^4 par substitution de H^2 par O^4, et de H^2 par H^2O^2, on a :

$$C^2(H^2O^2)(O^4) = C^2H^2O^6.$$

Ainsi considéré, l'acide carbonique est un acide alcool, acide monobasique et alcool monoatomique. En vertu de cette constitution, il doit fournir trois séries de dérivés ammoniacaux, savoir :

I. — Dérivés de la fonction acide (monobasique) :

Amide alcool.................... $C^2H^2O^6,AzH^3 - H^2O^2 = C^2H^3AzO^4$.
Nitrile (acide cyanique isomérique)... $C^2H^2O^6,AzH^3 - 2H^2O^2 = C^2HAzO^2$.

II. — Dérivés de la fonction alcool :

Alcali acide (acide carbamique)..... $C^2(AzH^3)O^4$.
Acide cyanique ordinaire......... $C^2(AzH^3)O^4 - H^2O^2 = C^2HAzO^2$.

III. — Dérivés mixtes :

Amide alcali (urée)............... $C^2(AzH^3)O^4 + AzH^3 - H^2O^2 = C^2H^4Az^2O^2$.
Nitrile alcali (cyanamide).......... $C^2(AzH^3)O^4 + AzH^3 - 2H^2O^2 = C^2H^2Az^2$.

Ce nitrile alcali peut, vu sa composition, vu sa constitution, vu sa qualité de corps incomplet, s'unir soit aux acides, soit à l'ammoniaque. Par combinaison de l'ammoniaque et du cyanamide on a en effet la guanidine :

$$\underbrace{C^2H^2Az^2}_{\text{Cyanamide.}} + AzH^3 = \underbrace{C^2H^5Az^3}_{\text{Guanidine.}}$$

IV. — Ces composés peuvent s'unir deux à deux, à cause de l'antagonisme de leurs fonctions et du caractère incomplet des nitriles. De là résultent une multitude de combinaisons nouvelles, par exemple :

Acide dicyanique.................. $C^2HAzO^2(-)(-) + C^2HAzO^2$.
Acide tricyanique ou cyanurique.... $C^2HAzO^2(-)(-) + C^2HAzO^2 + C^2HAzO^2$.
Acide allophanique............... $C^2H^2O^6 + C^2H^4Az^2O^2 = C^2(C^2H^4Az^2O^2)O^4$.
Biuret.......................... $C^2(C^2H^4Az^2O^2)O^4 + C^2H^4Az^2O^2 - H^2O^2$.

3° Les *dérivés carboniques par association avec les dérivés formiques* engendrent des amides doubles très variés :

Cyanogène....................... $C^2HAz + C^2HAzO^2 - H^2O^2 = C^4Az^2$.

Les amides oxaliques peuvent être rappelés ici, puisque l'acide oxalique se dédouble en acide carbonique et formique. Cependant les vrais amides secondaires, dérivés de l'acide formique et de l'acide carbonique, sont d'ordinaire distincts des amides oxaliques (Berthelot et Jungfleisch). La complexité de ces amides doubles peut être très grande. L'acide urique et les autres principes azotés qui se rencontrent dans l'organisme animal se rattachent à ces sortes de composés.

Cette théorie rend un compte exact de la constitution des amides simples ou complexes dérivés de l'acide carbonique.

Nous ne dirons que quelques mots de la seconde théorie, c'est-à-dire de celle qui consiste à grouper autour du cyanogène l'acide cyanhydrique et ses composés immédiats.

Cette théorie est au premier abord plus simple et plus séduisante, mais il est manifeste qu'elle ne rend point aussi bien compte des propriétés présentées par les corps de la série cyanique. En un mot, la première théorie moins séduisante d'abord est réellement rationnelle et logique, la seconde est purement de convention. Rappelons cependant brièvement la théorie de Gay-Lussac : l'acide cyanhydrique peut être comparé à l'acide chlorhydrique. Ils résultent l'un et l'autre de la combinaison du chlore et du radical cyanogène avec l'hydrogène :

$$(C^2Az)H \qquad (Cl)H.$$

Le cyanogène a d'ailleurs été isolé en décomposant par la chaleur certains cyanures.

Il existe du reste des combinaisons du cyanogène et d'autres éléments absolument comparables à celles du chlore.

Comme le chlore, le cyanogène peut se combiner au potassium, au zinc et à la plupart des métaux :

Cyanure métallique.......	$(C^2Az)M$	comparable à	$(Cl)M$.
Acide cyanique...........	$(C^2Az)O,HO$	—	ClO,HO.
Acide sulfocyanique......	$(C^2Az)S,HS$	—	»
Chlorure cyanique.......	$(C^2Az)Cl$	—	ICl.

La théorie de Gay-Lussac établit des relations entre les composés cyanogénés en se basant encore sur les faits suivants :

Quand on dirige du cyanogène dans une solution de potasse, il se forme un cyanure et un cyanate, absolument comme le chlore ou le brome donnent un chlorure et un hypochlorite, un bromure et un hypobromite :

$$C^4Az^2 + 2KHO^2 = K,C^2Az + C^2AzO,KO.$$
$$Cl^2 + 2KHO^2 = K,Cl + ClO,KO.$$

Un cyanure alcalin avec un oxydant, un nitrite par exemple, donne un cyanate.

L'acide cyanique est donc manifestement lié au cyanogène et à l'acide cyanhydrique.

Telle est, en abrégé, la théorie de Gay-Lussac. La simplicité qu'elle présente a rendu dès l'origine de grands services ; elle guidait l'esprit dans l'étude de ces corps complexes, dont la constitution réelle ne pouvait être connue qu'après le jour où la notion de fonction fut introduite dans la science. L'étude des corps renfermant le radical cyanogène, la description du cyanogène, de l'acide cyanhydrique et des produits qui s'y rattachent le plus directement ont été faites en chimie minérale, nous ne reviendrons pas ici sur ce qui a été dit. Nous ne parlerons point de ces composés d'une manière générale, le but unique qui doit nous arrêter est de démontrer que le cyanogène, et tous les corps qui rentrent dans la série dite série du cyanogène sont des amides (voy. pour l'étude du

cyanogène, de l'acide cyanhydrique, de leurs combinaisons avec les métaux, etc., *Encyclopédie chimique*, t. II, 2e section, 2e fascicule, par M. Joannis. Voy. aussi *Série du cyanogène* par M. H. Moissan, 1882).

Abandonnons maintenant la théorie de Gay-Lussac, et indiquons certaines réactions des composés cyanogénés en prenant de préférence les faits destinés à établir indubitablement la fonction amide des composés cyanogénés.

Formation du cyanogène. — On constate la formation du cyanogène dans la distillation sèche de l'oxalate d'ammoniaque ; dans la distillation de l'oxamide, on obtient de même du cyanogène (Malagutti).

ACTION DE L'EAU SUR LE CYANOGÈNE.

Une solution aqueuse du cyanogène devient au bout de peu de jours, jaune, puis brune, puis il se dépose des flocons bruns (acide azulmique).

Les produits de la décomposition du cyanogène par l'eau sont du carbonate et du cyanhydrate d'ammoniaque. Il se forme en même temps de l'oxalate d'ammoniaque et de l'urée. On remarque de plus la formation d'un autre produit jaune orangé, qui chauffé dégage de l'eau, de l'acide cyanhydrique, de l'ammoniaque et un sublimé blanc.

Les flocons qui se forment dans la solution aqueuse de cyanogène sont de l'acide azulmique $C^8H^4Az^4O^4$:

$$4\,C^2Az + 2\,H^2O^2 = \underbrace{C^8H^4Az^4O^4}_{\text{Acide azulmique}}.$$

L'hydratation du cyanogène donne encore :

$$10\,C^2Az + 10\,H^2O^2 = 2\,C^2O^4 + 4\,C^2AzH + \underbrace{C^4H^2O^8,2\,AzH^3}_{\text{Oxalate neutre d'ammoniaque}} + \underbrace{2\,C^2H^4Az^2O^2}_{\text{Urée}}.$$

Ces formules représentent effectivement les corps obtenus, mais en réalité certains de ces produits peuvent résulter d'actions secondaires. C'est ainsi que l'acide cyanique, formé d'abord par simple addition de cyanogène et d'eau, se dédouble en acide carbonique et en ammoniaque.

ACTION DES ACIDES SUR LE CYANOGÈNE.

Les acides déterminent en général la fixation de l'eau sur le cyanogène. Ainsi, une dissolution concentrée d'acide chlorhydrique donne d'abord de l'oxamide, puis de l'acide oxalique et de l'ammoniaque.

A froid, avec de l'acide iodhydrique concentré, le cyanogène forme de

l'oxamide et de l'oxalate d'ammoniaque par simple fixation des éléments de l'eau (Schmitz et Glutz) :

$$2C^2Az + 2H^2O^2 = \underbrace{C^4H^4Az^2O^4}_{\text{Oxamide.}}.$$

$$2C^2Az + 4H^2O^2 = C^4H^8Az^2O^8 = \underbrace{C^4H^2O^8,2AzH^3}_{\text{Oxalate neutre d'ammoniaque.}}.$$

A chaud, à la température de l'ébullition d'une solution concentrée d'acide iodhydrique, un courant de cyanogène donne du glycocolle $C^4H^5AzO^4$:

$$2C^2Az + 5HI + 2H^2O^2 = C^4H^5AzO^4 + AzH^3,HI + 2I^2.$$

L'action de HI à 280 degrés transforme le cyanogène en carbure saturé et l'azote en ammoniaque (M. Berthelot) :

$$2C^2Az + 12HI = 12I + C^4H^6 + 2AzH^3.$$

FORMATION DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE.

Par la déshydratation du formiate d'ammoniaque on obtient de l'acide cyanhydrique (Döbereiner) :

$$C^2H^2O^4,AzH^3 - 2H^2O^2 = C^2AzH.$$

L'acide cyanhydrique est identique avec le nitrile formique. La réaction qui donne ici naissance à l'acide cyanhydrique est générale, car en remplaçant le formiate par un acétate le composé qui se forme diffère simplement par C^2H^2 du nitrile formique :

$$C^4H^4O^4,AzH^3 - 2H^2O^2 = \underbrace{C^4AzH^3}_{\text{Acétonitrile.}}.$$

On peut écrire $C^4AzH^3 = C^2AzC^2H^3$, et ce dernier corps est du cyanure de méthyle au même titre que C^2AzH est le cyanure d'hydrogène.

ACTION DE L'EAU SUR L'ACIDE CYANHYDRIQUE.

Sous l'influence de l'eau, surtout en présence des acides, l'acide cyanhydrique, en sa qualité de nitrile formique, régénère de l'acide formique et de l'ammoniaque (Pelouze) :

$$C^2AzH + 2H^2O^2 + HCl = C^2H^2O^4 + AzH^4Cl.$$

ACTION DES ACIDES.

En tant que composé incomplet, en l'absence d'eau, l'acide cyanhydrique se combine aux hydracides sans décomposition (M. Gautier) :

$$C^2AzH,HCl.$$
$$2\,C^2AzH,3\,HBr.$$
$$C^2AzH,HI.$$

Par le fait de sa combinaison avec les hydracides, l'acide cyanhydrique a donné les composés dont nous venons d'indiquer les formules. De ces composés dérivent des corps présentant la formule en centièmes de l'acide cyanhydrique, mais qui sont en réalité des polymères. On doit à M. A. Gautier l'examen de ces composés qu'il convient de qualifier *acides polycyanhydriques*. Parmi eux on remarque l'acide tricyanhydrique $(C^2AzH)^3$, auquel Wippermann attribue la constitution suivante :

$$\text{At...}\ (CAzH)^3 = CH(AzH^2)\left\langle\begin{matrix}CAz\\CAz.\end{matrix}\right.$$

Cet acide, par fixation d'eau, donne la glycollamine :

$$CH(AzH^2)\left\langle\begin{matrix}CAz\\CAz\end{matrix}\right. + 4H^2O = 2\,AzH^3 + \underbrace{\begin{matrix}CH^2,AzH^2\\|\\CO,OH.\end{matrix}}_{\text{Glycollamine.}} + CO^2$$

Nous n'insistons point sur ces composés (voy. *Ann. de chimie et de phys.* [4], t. XVII, p. 156, et *Encycl. chim.*, t. II, Métalloïdes, 2e sect., 2e fasc., par M. Joannis, p. 201).

De la décomposition de l'acide tricyanhydrique dérivent les *azulmines*, ou *acides azulmiques* (*Encycl. chim.*, t. II, 2e sect., 2e fasc., p. 299).

ACTION DES ALDÉHYDES.

C'est encore en sa qualité de corps incomplet que l'acide cyanhydrique peut se combiner aux aldéhydes (voy. *Encycl. chim.* Aldéhydes).

L'acide cyanhydrique et l'aldéhyde ordinaire se dissolvent sans réaction ; à 100 degrés on ne constate pas davantage de combinaison entre ces deux corps ; mais sous l'influence du temps, les deux corps se combinent peu à peu, la combinaison s'effectuant en huit ou dix jours. Le produit de cette réaction commence à bouillir vers 160 degrés, et bout presque entièrement de 174 à 185 degrés. Le point d'ébullition constant est 182-184 degrés, le composé formé étant $C^2AzHC^4H^4O^2$ (A. Gautier, *Bull. de la Soc. chim.* [2], t. VIII, p. 277 ; *Ann. de phys. et de chim.* [3], t. XLIII, p. 237 ; *ibid.* [4], t. XVII, p. 148 et 155).

Les aldéhydes benzoïque, valérique, œnanthylique et caprylique donnent, quoique plus difficilement, des produits analogues (voy. *Encycl. chim.* MÉTALLOÏDES, t. II, 2e sect., 2e fasc., p. 296, par M. Joannis).

FORMATION DE L'ACIDE CYANIQUE.

L'acide cyanique C^2AzHO^2, entrevu par Vauquelin en 1818, a surtout été étudié par Wöhler et par Liebig. Il est représenté en formule atomique par $CO{=}Az{=}H$ et nommé carbimide. Cet acide est l'acide isocyanique, l'acide cyanique vrai serait $Az{\equiv}C{-}OH$.

L'acide cyanique CO=AzH *qualifié aussi acide isocyanique ou carbimide* se forme :

1° En traitant le cyanate de potasse par l'acide oxalique sec ;

2° En distillant l'urée en présence d'anhydride phosphorique ;

3° En soumettant à l'action de la chaleur les polymères de l'acide cyanique, l'*acide cyanurique* et le *cyamélide* :

$$\underbrace{C^6Az^3O^6H^3}_{\text{Acide cyanurique.}} = 3\underbrace{C^2O^2AzH}_{\text{Acide cyanique.}}$$

ACTION DES MÉTAUX ET DES RADICAUX ALCOOLIQUES.

L'acide cyanique ou imide carbonique, ou carbimide, C^2AzOHO, étant représenté en atomes par la formule de constitution $CO{=}AzH$, dans cette formule H est remplaçable par des métaux dont la valence égale celle de H, d'où les sels $CO{=}AzM$; de plus, H ou M peuvent être remplacés par un radical monovalent quelconque R, d'où la formule générale $CO{=}AzR$. Les composés $CO{=}AzM$ et $CO{=}AzR$, qualifiés autrefois cyanates, sont nommés maintenant isocyanates.

Les cyanates véritables répondraient à la formule :

$$\begin{array}{l} C \equiv Az \\ | \\ O - R. \end{array}$$

HYDRATATION DE L'ACIDE CYANIQUE.

Les éléments de l'acide cyanique étant de l'acide carbonique et de l'ammoniaque, par hydratation, il doit se former du gaz carbonique et de l'ammoniaque, réaction inverse de celle qui a formé le carbimide :

$$\text{Éq}\ldots\ C^2AzO,HO + H^2O^2 = C^2O^4 = AzH^3.$$
$$\text{At}\ldots\ CO = AzH + H^2O = CO^2 + AzH^3.$$

En effet, si l'on chauffe l'acide cyanique avec un excès d'alcali, on forme un carbonate alcalin et de l'ammoniaque. C^2AzO^2HO en présence de potasse donnera d'abord C^2AzOKO; finalement, on aura :

$$\text{Éq...}\ C^2AzOKO + KHO^2 + H^2O^2 = C^2K^2O^6 + AzH^3.$$
$$\text{At...}\ CO{=}AzK + KOH + H^2O = CO^3K^2 + AzH^3.$$

Mais la réaction de l'eau sur le carbimide n'est pas aussi simple. La réaction indiquée répond à une décomposition qui engendre de l'ammoniaque; or, à un moment donné, la décomposition du carbimide étant incomplète, il se combine à l'ammoniaque résultant de la réaction décomposante, effectuée complètement sur une partie de l'acide cyanique, et donne de l'urée :

$$\text{Éq...}\ C^2AzO{,}HO + AzH^3 = C^2AzO{,}HO{,}AzH^3 = C^2H^4Az^2O^2.$$
$$\text{At...}\ CO = AzH + AzH^3 = CH^4AzO = CO\begin{cases}AzH^2.\\AzH^2.\end{cases}$$

FORMATION D'ÉTHERS DU CARBIMIDE.

Le carbimide agissant sur les alcools donnera, non des éthers isocyaniques, conformément à la loi générale, mais des composés spéciaux dits *éthers allophaniques :*

$$\text{Éq...}\ \underbrace{2C^2AzOHO}_{\text{Acide cyanique.}} + \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool éthylique.}} = \underbrace{C^4H^3(C^4H^5)Az^2O^6.}_{\text{Éther éthylallophanique.}}$$

$$\text{At...}\ 2COAzH + C^2H^6O = \underbrace{\begin{matrix}CO\diagup AzH^2\\ \quad\diagdown AzH\\ CO\diagup \\ \quad\diagdown OC^2H^5.\end{matrix}}_{\text{Allophanate d'éthyle.}}$$

CONDENSATION DE L'ACIDE CYANIQUE ET HYDRATATION DE CES ACIDES CONDENSÉS.

Deux équivalents d'acide cyanique peuvent se souder entre eux; cette condensation donne de l'*acide dicyanique :*

$$2C^2AzOHO = C^4Az^2H^2O^4.$$

Cette réaction s'effectue par l'action de l'acide azoteux sur la cyanurée :

$$\underbrace{C^2H^3(C^2Az)Az^2O^2}_{\text{Cyanurée.}} + AzHO^4 = Az^2 + H^2O^2 + \underbrace{C^4Az^2H^2O^4.}_{\text{Acide dicyanique.}}$$

Cet acide dicyanique, que les atomistes représentent par

$$\mathrm{CO}\langle^{\mathrm{AzH}}_{\rangle \mathrm{OH}}\quad \mathrm{C}\lessgtr\mathrm{Az},$$

est un acide bibasique, qui donne de préférence des sels acides.

Par fixation d'eau, vu sa constitution, il régénère du gaz carbonique et de l'ammoniaque :

$$\underbrace{C^4AzH^2O^4}_{\text{Acide dicyanique.}} + 2H^2O^2 = \underbrace{2C^2O^4}_{\text{Gaz carbonique.}} + \underbrace{2AzH^3}_{\text{Gaz ammoniac.}}$$

L'acide cyanique peut exister trois fois condensé, c'est alors l'acide tricyanique ou acide cyanurique :

$$\text{Éq}\ldots\ 3C^2AzHO^2 = C^6Az^3H^3O^6$$

$$\text{At}\ldots\ 3CAzHO = C^3Az^3H^3O^3 = \begin{matrix} O & & H & & O \\ \| & & | & & \| \\ C & - & Az & - & C \\ | & & & & | \\ HAz & - & C & - & AzH \\ & & \| & & \\ & & O & & \end{matrix}$$

Cet acide est tribasique et comme tel forme trois séries de sels. L'acide lui-même est décomposé par les alcalis en carbonate et en ammoniaque. La décomposition de ses éthers donne un carbonate alcalin et une amine. En un mot, les réactions de l'acide cyanurique sont les mêmes que celles de l'acide cyanique, avec cette seule différence que l'acide cyanurique fournit trois molécules de chacun des produits, tandis que l'acide cyanique n'en engendre qu'une.

L'analogie entre le soufre et l'oxygène permet de supposer un carbimide dans lequel l'oxygène est remplacé par du soufre; tel est le sulfocarbimide ou acide sulfocyanique. D'après la théorie, les propriétés de ce composé seraient, à de faibles différences près, à peu près celles du carbimide. Si, au lieu de soufre, on suppose le sélénium, on aura l'acide sélénocyanique.

FORMATION DE L'ACIDE CYANIQUE VRAI.

Revenons à l'acide *cyanique vrai*. L'acide cyanique vrai est l'acide qui dérive du nitrile formique, acide cyanhydrique :

$$\text{At}\ldots\ Az \equiv C - H.$$

Il n'a point été obtenu libre ; on le connaît seulement à l'état salin. Il se forme quand on fait réagir la potasse sur le chlorure de cyanogène :

$$\text{Éq}\ldots\ C^2AzCl + 2KHO^2 = KCl + C^2AzKO^2 + H^2O^2.$$

$$\text{At}\ldots\ Az \equiv C - Cl + 2KOH = KCl + Az \equiv C - OK + H^2O.$$

De cet acide dérive le cyanimide, par action de l'ammoniaque sur le chlorure de cyanogène liquide :

$$\text{Éq}\dots\ C^2AzCl + AzH^3 = HCl + C^2Az.$$
$$\text{At}\dots\ Az \equiv C - Cl + AzH^3 = HCl + \underbrace{Az \equiv C - AzH^2}_{\text{Cyanamide.}}$$

Formule du cyanamide. — Au cours de ses recherches sur le cyanamide, E. Drechsel a indiqué différents procédés de formation et de préparation de ce corps (*Bull. chim.*, t. XXXI, p. 401; *Jour. für prakt. Chem.* [2], t. XXXI, p. 77 à 97; *Bull. chim.*, t. XXXV, p. 24, etc.).

Il pose la question suivante : le cyanimide étant at. CAz^2H^2, quelle est la formule vraie de ce corps? est-ce $CAz'AzH^2$, ou bien $C(AzH)^2$? — C'est-à-dire est-ce un cyanamide ou un carbodiimide?

Le diéthylcyanamide de Schiff et Fileti se décomposant par les acides en éq. $C^2O^4AzH^3$ et diéthylamine, comme un véritable diéthylcyanamide, at. $CAz—Az(C^2H^5)^2$, Drechsel en conclut que la formule vraie est :

$$\text{At}\dots\ CAz — AzH^2 \quad \text{ou} \quad Az \equiv C\,AzH^2,$$

Il existe un chlorhydrate de cyanamide :

$$\text{Éq}\dots\ C^2Az^2H^2,2HCl,$$
$$\text{At}\dots\ CyAzH^2,2HCl,$$

que E. Drechsel rattache aux chlorures d'imides de Wallach. Il aurait pour formule de constitution :

$$\left.\begin{matrix} CAz = CCl \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az,HCl,$$

ce qui en fait un chlorhydrate d'amidochlorure de carbimide.

Ajoutons encore que si l'on considère l'acide carbonique :

$$\text{Éq}\dots\ C^2,H^2O^2,O^4,$$

on a :

$$C^2,AzH^3,O^4,AzH^3 — H^2O^2 = \text{urée.}$$
$$C^2H^4Az^2O^2 — H^2O^2 = \text{cyanamide.}$$

L'urée est C^2,AzH^2,O^2,AzH^2; or un nitrile résulte de la perte de H^2O^2, O^2 provenant de l'acide et H^2 provenant de l'amidogène; donc on a :

$$C^2,AzH^2,O^2,AzH^2 — H^2O^2 = C^2,AzH^2,Az,$$

ce qui concorde avec la réaction du diéthylcyanamide de Fileti et avec la formule admise par Drechsel.

DÉRIVÉS DE L'ACIDE CYANIQUE (ISOCYANIQUE OU CARBIMIDE).

Parmi les sels de l'acide cyanique, il en est un qui présente un intérêt spécial, c'est le *cyanate d'ammoniaque*, éq. $C^2Az, -AzH^4O^2$ qui par transposition moléculaire se tranforme en *urée* :

$$\text{Éq...}\ C^2AzHO^2 + AzH^3 = \underbrace{C^2AzHO^2, AzH^3}_{\text{Cyanate d'ammoniaque.}} = \underbrace{C^2H^4Az^2O^2}_{\text{Urée.}}.$$

$$\text{At...}\ CO=AzH + AzH^2=CO=AzH^4 = \underbrace{CO\begin{cases}AzH^2\\AzH^2\end{cases}}_{\text{Urée.}}.$$

Cette formule atomique $CO<\begin{smallmatrix}AzH^2\\AzH^2\end{smallmatrix}$ fait de l'urée un diamide carbonique; mais n'oublions pas que l'acide carbonique, acide diatomique, est aussi considéré comme acide monobasique, la seconde atomicité étant différente.

Quoi qu'il en soit donc de la formule de constitution, on peut supposer l'hydrogène de l'urée $C^2H^4Az^2O^2$ remplaçable, soit par les corps simples jouant le même rôle que l'hydrogène, soit par des radicaux complexes, un radical monovalent remplaçant un seul équivalent d'hydrogène, etc.

On a ainsi des urées composées, dérivant des alcools monoatomiques et des urées composées dérivant des alcools polyatomiques.

De même des composés tertiaires, renfermant carbone, hydrogène et oxygène, peuvent se substituer à H dans l'urée.

Ces corps sont en réalité des radicaux d'acides et les composés ainsi constitués sont qualifiés *uréides*. On aura donc des *uréides dérivés des acides monoatomiques*, des *uréides dérivés des acides diatomiques*, etc., et des *uréides dérivés des amides à fonction complexe.*

Citons quelques exemples :

1° Urées dérivant des alcools monoatomiques :
   Éthylurée.

2° Urées dérivant des alcools diatomiques, formées en traitant un sel de diamine par le cyanate d'argent.

3° Uréides d'acides monoatomiques :
   Acétylurée.

4° Uréides d'acides diatomiques :
   Acide oxalurique. Oxalylurée.

   Uréides condensés dérivés des mêmes acides :
   Succinyl-diurée.

5° Uréides d'acides à fonction mixte :
   Glycolylurée ou hydantoïne.

6° Urées condensées :

Parmi elles se rangent les urées à radicaux aldéhydiques.

Éthylidène-urée :

$$\text{Éq...}\ C^4H^6,C^4H^4,Az^4O^4.$$

$$\text{At...}\ \begin{matrix} CH\begin{cases} AzH,CO,AzH^2 \\ AzH,CO,AzH^2. \end{cases} \\ | \\ CH^3 \end{matrix}$$

Quand on aura fait remarquer qu'à l'urée se rattache l'acide urique, lequel est en réalité un uréide, on pourra concevoir combien sont nombreux et importants les corps en relation avec le cyanogène, l'acide cyanhydrique et l'acide cyanique, ou plus exactement l'importance des amides formiques, oxaliques, carboniques et de leurs dérivés.

Chacun des corps de la série du cyanogène (autres que ceux décrits en chimie minérale) sera étudié dans la seconde partie des amides, parmi les amides de l'acide dont il dérive.

V

DÉRIVÉS DIAZOIQUES

Les dérivés diazoïques peuvent être considérés comme des alcalamides ou des alcalonitriles dérivés de l'acide azoteux. B étant un alcali quelconque, leur formation est indiquée par la formule suivante :

$$AzO^4H + B - H^2O^2 \quad \text{et} \quad AzO^4H + B - 2H^2O^2.$$

Mais cette formule ne saurait suffire. Les diazoïques, du reste, sont nombreux; ils constituent une vaste et importante série.

La classification de Gerhardt, malgré ses défauts, a cependant montré la généralité du mot *amide ;* elle indiquait en effet l'existence d'amides dérivés de l'ammoniaque et des produits oxydés de l'azote. Or, si l'on suppose l'ammoniaque remplacée par une amine, on a, comme il vient d'être dit :

$$AzO^4H + B - H^2O^2 = \text{alcalamide de l'acide azoteux.}$$
$$AzO^4H + B - 2H^2O^2 = \text{alcalonitrile de l'acide azoteux.}$$

Ainsi, par action de l'acide nitreux sur l'aniline, on obtient le diazobenzol :

$$\underbrace{C^{12}H^7Az}_{\text{Aniline.}} + AzO^4H = \underbrace{C^{12}H^4Az^2}_{\text{Diazobenzol.}} + 2H^2O^2,$$

ou plutôt :

$$C^{12}H^4Az^2,H^2O^2 + H^2O^2.$$

Cet exemple suffit pour établir que les dérivés azoïques sont des dérivés de

l'acide nitreux; mais cependant rien ne permet, de prime abord, de dire que les 2 H^2O^2 sont libres ou combinés, c'est-à-dire qu'on peut supposer :

$$C^{12}H^7Az + AzO^4H = \underbrace{C^{12}H^4Az^2H^2O^2}_{\text{Diazobenzol.}} + H^2O^2.$$

La question a théoriquement un grand intérêt; on le verra plus loin.

On connaît des *composés diazoïques* et des composés qualifiés simplement *composés azoïques*. Ces termes répondent à deux séries de corps différents, mais dans lesquels on peut supposer l'existence de deux groupes *imidogènes*, soudés entre eux par une double valence, soit $HAz = AzH$; si les deux H sont remplacés par deux radicaux aromatiques R, R′ identiques ou différents, on a :

$$R - Az = Az - R',$$

qui est un composé AZOÏQUE.

Si dans le groupement $HAz = AzH$, l'un des deux H est remplacé par un radical aromatique, le second H étant remplacé par du chlore, du brome, un oxhydrile, ou un radical d'acide, on a des composés dits composés DIAZOÏQUES.

Ainsi, l'azobenzol, éq. $C^{24}H^{10}Az^2$, serait :

$$At\ldots \begin{array}{l} Az - C^6H^5 \\ \| \\ Az - C^6H^5, \end{array}$$

tandis que le chlorure de diazobenzol est :

$$At\ldots \begin{array}{l} Az - C^6H^5 \\ \| \\ Az - Cl. \end{array}$$

D'après ce qui vient d'être dit, les dérivés azoïques paraissent renfermer un radical aromatique. C'est en effet le cas le plus ordinaire, mais remarquons que la présence d'un radical aromatique n'est nullement nécessaire pour constituer un dérivé diazoïque. Il suffit de se reporter à la formule :

$$AzO^4H + B - H^2O^2.$$

De nombreux exemples démontrent que le radical aromatique n'est point nécessaire et que la série grasse donne des composés azoïques.

Remarquons encore l'action exercée sur la gélatine par l'acide nitreux dans les conditions qui, avec les composés aromatiques, donnent des azoïques. Or la gélatine a été considérée comme un nitrile de la cellulose (Hunt).

D'après E. Buchner et T. Curtius (*Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XIX, p. 850-857; *Bull. chim.*, t. XLVII, p. 652), 400 grammes de gélatine dissoute dans un peu d'eau, puis précipitée par l'alcool, étant traitée par l'acide chlorhydrique gazeux à la température du bain-marie pendant vingt heures, on obtient une dissolution complète. L'alcool étant chassé, le résidu est abandonné sur de la

chaux pendant quelques semaines pour éliminer l'excès d'acide. On redissout dans l'eau et l'on traite par le nitrite de soude. Après cette action, on épuise par l'éther; on évapore l'éther et l'on obtient environ 150 grammes d'un produit brut possédant les allures d'un composé diazoïque de la série grasse. Nous n'avons point à décrire ici ce produit, disons simplement que l'ensemble des constatations conduit à admettre que c'est un éther diazo-oxy-acrylique :

$$\text{At}\ldots\ CAz^2 = C(OH) - COOC^2H^5.$$

Entre autres conditions de formation de diazoïques et de diazoamidés de la série grasse, citons les suivantes :

Par action du nitrite de soude sur le chlorhydrate d'amido-acétate d'éthyle, Th. Curtius a obtenu un corps présentant les propriétés d'un dérivé diazoïque de la série grasse. Cette réaction paraît générale et s'applique aux éthers des dérivés amidés des acides gras. Le corps dérivant du glycocolle doit être envisagé comme de l'éther acétique, dans lequel 2 H du méthyle sont remplacés par le groupement diatomique (Az = Az).

Soit l'éther diazoacétique :

$$\text{At.}\ .\ \begin{array}{l} CH\langle{}^{Az}_{Az} \\ | \\ COO\ C^2H^5. \end{array}$$

Ce corps se forme aux dépens du nitrite d'éther amidoacétique, par élimination de deux molécules d'eau :

$$\text{At}\ldots \begin{array}{l} AzH^2,AzO^2H \\ | \\ CH^2,COOC^2H^5 \end{array} = 2H^2O + \begin{array}{l} CH\langle{}^{Az}_{Az} \\ | \\ COOC^2H^5. \end{array}$$

Ces nitrites d'éther peuvent en effet être isolés, et leur existence n'est point douteuse.

Un acide amidé de la série grasse ne donne pas de dérivé diazoïque, si le groupe COOH est libre, c'est-à-dire si un radical alcoolique n'y remplace pas H.

De ces éthers diazoïques, on peut former des amides par dissolution dans l'ammoniaque aqueuse et concentrée; puis, par évaporation dans le vide sulfurique. On a :

$$\text{At}\ldots \begin{array}{l} CH\langle{}^{Az}_{Az} \\ | \\ CO,OR \end{array} + AzH^3 = \begin{array}{l} CH\langle{}^{Az}_{Az} \\ | \\ CO,AzH^2 \end{array} + ROH.$$

(Th. Curtius, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XVII, p. 953; *Bull. chim.*, t. XLIV, p. 56; voy. aussi *Ber.*, *loc. cit.*, p. 959; *Bull. chim.*, *loc. cit.*, p. 58.)

Le diazoacétamide peut être accompagné d'un isomère, quand on le prépare à froid sous l'influence du temps, cinq semaines environ, en hiver. On laisse la réaction s'effectuer en tube scellé et dans le tube déposer du pseudo-diazoacétamide (Th. Curtius, *Ber.*, t. XVIII, p. 1283; *Bull. chim.*, t. XLV, p. 901).

HISTORIQUE.

En 1834, Mitscherlich soumit la nitrobenzine à l'action de la potasse alcoolique et obtint $C^{24}H^{10}Az^2$, l'*azobenzide*. En 1845, Zinin reconnut qu'il se forme en même temps de l'*azoxybenzide*, $C^{24}H^{10}Az^2O^2$, et de la *benzidine*, $C^{24}H^{12}Az^2$. Hofmann, en 1863, remarqua qu'avant la formation de ce dernier corps son isomère, l'*hydrazobenzol*, se produisait.

Quand l'acide azoteux réagit sur un amide, il régénère l'acide de cet amide, de l'azote et de l'eau, tandis qu'une solution aqueuse d'aniline traitée par l'acide azoteux donne du phénol. Cette réaction fut examinée avec soin, en 1862, par Peter Griess, qui constata qu'il se formait d'abord deux corps spéciaux : il les nomma *diazoamidobenzine* et *diazobenzine*. Pour lui, la diazobenzine était de la benzine dans laquelle 2 H étaient remplacés par 2 Az, et la diazoamidobenzine résultait de l'union de l'aniline et de la diazobenzine. Ces deux corps étaient donc $C^{12}H^4Az^2$ et $C^{24}H^{11}Az^3 = C^{12}H^4Az^2 . C^{12}H^7Az$ (Griess, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CXXI, p. 205; t. CXXXVII, p. 39. Voy. aussi *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CVI, p. 123; t. CXIII, p. 201; t. CXIII, p. 334; t. CXVII, p. 1; t. CXX, p. 125; t. CXXXV, p. 121).

La réaction de Piria, c'est-à-dire l'action de l'acide azoteux, peut, dans la série grasse, donner des corps semblables à ceux obtenus par Griess dans la série aromatique, ou plutôt des corps dans lesquels H de l'ammoniaque est remplacé par de l'azote combiné à de l'oxygène. En fait, dans ces corps, le radical éq. AzO remplace H, et ces composés sont différents des dérivés azoïques. Leur formule de constitution est :

$$\text{Éq...}\quad Az\left\{\begin{matrix} R' \\ R' \\ AzO^2. \end{matrix}\right.$$

$$\text{At...}\quad Az\left\{\begin{matrix} R' \\ R \\ -Az=O. \end{matrix}\right.$$

La différence provient de ce que dans les composés azoïques on suppose le groupe [Az = Az] dérivant de l'imidogène $HAz = AzH$.

La nitrosodiéthylamine rentre dans la classe des composés répondant à :

$$AzO^4H + B - H^2O^2;$$

en effet,

$$AzO^4H + \underbrace{(C^4H^4)^2AzH^3}_{\text{Diéthylamine.}} = \underbrace{(C^4H^5)^2Az^2O^2}_{\text{Nitroso-diéthylamine.}} + H^2O^2,$$

qu'on peut écrire, en atomes :

$$AzH\left\{\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ -Az=O. \end{matrix}\right.$$

Quand Mitscherlich avait obtenu, en 1834, l'azobenzide, en réduisant la nitrobenzine par la potasse alcoolique, on avait admis que la transformation de la nitrobenzine en aniline se faisait en passant par une série de corps intermédiaires, tels que l'azoxibenzide, l'azobenzide, etc...

L'azoxibenzide, l'azobenzide et l'hydrazobenzol apparaissent comme les termes intermédiaires entre la nitrobenzine et l'aniline. Mais la transformation de l'hydrazobenzol en benzidine (Hofmann) montre que ces composés contiennent deux radicaux phényliques ; les travaux de Griess conduisent nécessairement à admettre, dans tous ces corps, l'existence du groupement Az^2.

Ainsi considérés, les azoïques ne sont plus un terme de passage entre $C^{12}H^5AzO^4$ et l'aniline $C^{12}H^5AzH^2$. Ils ne donnent, en effet, de l'aniline que sous l'influence d'une action réductrice violente, action qui détruit entièrement leur molécule.

Quand on traite un dérivé nitré, nitrobenzine ou acide nitrobenzoïque, par le chlorure stanneux, on obtient un dérivé amidé, soit de l'aniline ou de l'acide amidobenzoïque; tandis que les dérivés oxyazoïques ou azoïques traités par le chlorure d'étain, même à 200 degrés, ou par l'acide iodhydrique, ne donnent rien autre chose que des dérivés hydrazoïques (M. Limpricht).

DÉFINITION.

D'après ce qui a été dit ci-dessus, les composés azoïques peuvent être envisagés comme dérivant de $HAz = AzH$.

Quand les deux H sont remplacés par deux radicaux monovalents aromatiques, on a un dérivé azoïque, soit l'azobenzol $C^{12}H^5Az = Az - C^{12}H^5$.

Quand un seul H est remplacé par un résidu aromatique, le second H l'étant soit par du chlore, soit par un autre composé monovalent (lequel peut être un groupe AzH^2 substitué tel que $AzH.C^{12}H^5$ ou $AzH.C^6H^5$), *le dérivé formé est qualifié dérivé diazoïque*, soit le chlorure de diazobenzol $C^{12}H^5Az = AzCl$.

Son hydrate est $C^{12}H^5Az = AzO.OH$, le diazoamidobenzol est

$$C^{12}H^5Az = Az - AzHC^{12}H^5.$$

Erlenmeyer a émis l'opinion que l'un des deux atomes d'azote était trivalent et l'autre pentavalent. Le chlorure de diazobenzol deviendrait alors :

$$At... \; C^6H^5 - \underset{\underset{Az}{|||}}{Az} - Cl.$$

L'exactitude de l'opinion d'Erlenmeyer ne paraît pas fondée. Mais il reste certain, et il est facile de le démontrer, que les azoïques sont des composés incomplets.

LES AZOÏQUES SONT DES COMPOSÉS INCOMPLETS.

C'est en raison même de leur mode de formation que les dérivés azoïques se conduisent comme des composés incomplets. Ils peuvent fixer deux et quatre équivalents d'hydrogène, de brome, etc., d'oxydes métalliques, d'hydracides et même d'oxacides. Les sels formés, dans ces derniers cas, sont peu stables.

Les composés formés par fixation de 2 H^2, ont été nommés par M. Fischer, à qui l'on doit leur découverte, *composés hydraziniques*, ou, plus simplement, *hydrazines*.

M. E. Fischer les considère comme des dérivés disubstitués, primitivement dissymétriques, du groupement $H^2Az — AzH^2$.

La *diphénylhydrazine* sera donc :

$$\text{Éq...}\ (C^{12}H^5)^2Az — AzH^2.$$

Le mot *hydrazine* doit être pris dans un sens beaucoup plus large. On peut admettre que le nom d'hydrazine sera appliqué à toute la classe des composés qui dérivent théoriquement de $H^2Az — AzH^2$, par substitution de radicaux quelconques, alcooliques, phénoliques ou acides, à un ou plusieurs atomes d'hydrogène.

Il peut donc exister des hydrazines primaires, secondaires, tertiaires et quarternaires, qu'on considère comme dérivant de l'ammoniaque et de l'oxyammoniaque.

Celles qui appartiennent à la série grasse, manifestent des propriétés basiques indubitables. On peut les étudier avec les bases organiques artificielles, auxquelles elles se rattachent par leurs propriétés (voy. *Alcalis organiques artificiels*, par M. E. Bourgoin, p. 99).

Les hydrazines les plus importantes fournies par les composés de la série grasse, sont la diméthylhydrazine, l'éthylhydrazine, la diéthylhydrazine, etc. (voy. *Alcalis organiques artificiels*, p. 100 à 108).

Les hydrazines pouvant être primaires, secondaires et tertiaires, établissons leurs formules.

La formule d'une hydrazine primaire sera :

$$RHAz — AzH^2.$$

La formule d'une hydrazine secondaire sera :

$$RHAz — AzHR \quad \text{ou} \quad R^2Az — AzH^2,$$

les deux composés étant simplement isomères; on aura donc des hydrazines secondaires symétriques ou dissymétriques; soit l'hydrazobenzol, composé symétrique :

$$C^{12}H^5,HAz — AzH,C^{12}H^5,$$

et son isomère la diphénylhydrazine composé, dissymétrique :

$$(C^{12}H^5)^2Az - AzH^2.$$

Les hydrazines tertiaires $R^2Az\text{-}AzHR$ et les hydrazines quaternaires $R^2Az\text{-}AzR^2$ semblent inconnues. On peut supposer que dans les hydrazines l'azote devient pentatomique, d'où l'existence possible de :

$$\underset{\overset{\wedge}{RI}}{H^2Az} - AzH^2,$$

RI étant supposé un iodure alcoolique ou un acide (pour simplifier nous laissons des H qui évidemment sont remplacés par des radicaux). Le second Az devenant pentavalent, on arrive à admettre l'existence possible du composé :

$$\underset{\overset{\wedge}{RI}}{H^2Az} - \underset{\overset{\wedge}{RI}}{AzH^2}.$$

Les composés

$$\underset{\overset{\wedge}{RI}}{H^2Az} - AzH^2.$$

sont peu nombreux; ceux de la dernière série

$$\underset{\overset{\wedge}{RI}}{H^2Az} - \underset{\overset{\wedge}{RI}}{AzH^2}$$

sont représentés uniquement par

$$\text{Éq...}\quad \underset{\overset{\wedge}{HCl}}{C^4H^5,HAz} - \underset{\overset{\wedge}{HCl}}{AzH^2},$$

c'est-à-dire par le dichlorhydrate d'éthylhydrazine.

Certains de ces composés hydrogénés ont une certaine analogie avec les alcaloïdes; ils présentent du reste des réactions analogues, ce qui permet de les rapprocher des bases artificielles. Une autre considération rend ce rapprochement peut-être plus sensible.

On peut admettre que les hydrazines représentent, en réalité, des dérivés de l'ammoniaque et de l'oxyammoniaque AzH^3O^2, et ce mode de génération montre que les hydrazines sont des alcalis.

Le point de départ de leur préparation est la combinaison des dérivés diazoïques avec les sulfites alcalins.

Lorsqu'on fait réagir, à l'aide d'une douce chaleur, le nitrate de diazobenzol sur le bisulfite de potasse en excès, on obtient le composé

Éq... $C^{12}H^7Az^2S^2O^6K$,
At... $C^6H^7Az^2,SO^3K = C^6H^5 - AzH - AzH - SO^3K$,

qui, traité par l'acide chlorhydrique, donne le chlorhydrate hydrazinique :

$$\text{Éq...}\ \left.\begin{matrix}C^{12}H^5\\H\end{matrix}\right\}\ Az,AzH^2,HCl.$$

Primitivement M. E. Fischer traitait le phénylhydrazinosulfite de potasse par un mélange de chlorure de benzoïle et de chloroforme au réfrigérant ascendant; le produit dibenzoïlophénylé formé donnait, par action de l'acide chlorhydrique, le chlorhydrate de phénylhydrazine.

Cette base libre est difficilement cristallisable; elle se présente sous la forme d'un liquide épais, huileux, qui peut se concréter à la longue; elle réduit la liqueur de Fehling. Les cristaux fondent à 23-23°,5. Le sulfure de carbone l'attaque en donnant un produit bien cristallisé.

Nous avons indiqué précédemment l'action des iodures alcooliques. Les composés nitrosés de la série grasse donnent des combinaisons analogues aux hydrazines aromatiques. Le chlorhydrate acide de diméthylamine, mis en présence de l'azotite de potasse, donne de la diméthylnitrosamine $\left.\begin{matrix}(C^2H^3)^2\\AzO^2\end{matrix}\right\}Az$, qui, en présence de l'hydrogène naissant, donne de la diméthylhydrazine $(C^2H^3)^2Az{-}AzH^2$, liquide volatil, doué d'une odeur ammoniacale, réduisant les solutions cupropotassiques, et plus stable que les hydrazines aromatiques.

Pour obtenir des hydrazines ne contenant qu'un seul radical d'hydrocarbure, on peut faire agir l'acide azoteux sur une urée dialcoolique. Ainsi, par action de l'acide azoteux sur la diéthylurée, on obtient de la nitrosodiéthylurée qui par l'hydrogène naissant donne de la diéthylhydrazinurée. La diéthylhydrazinurée par action sous pression de l'acide chlorhydrique donne de l'éthylhydrazine :

$$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}\ Az - AzH^2.$$

GÉNÉRALITÉS SUR LES DÉRIVÉS AZOIQUES ET DIVISION DES CORPS AZOIQUES.

Comme il a été dit, les corps azoïques sont symétriques ou dissymétriques. On va les examiner à ce point de vue.

CORPS AZOIQUES SYMÉTRIQUES.

L'*azobenzol*, nommé aussi *azobenzide*, *azobenzine*, et enfin *phényldiazophényle*, est le type de ces composés. Son étude permettant de connaître les propriétés fondamentales des corps azoïques symétriques, nous le prendrons comme exemple pour établir les propriétés générales des azoïques.

PRÉPARATION DES AZOÏQUES.

Les procédés suivants appliqués à la préparation de l'azobenzol sont utilisés pour préparer les autres azoïques. L'azobenzol se prépare :

1° En distillant la nitrobenzine avec de la potasse alcoolique. Le liquide rouge qui distille cristallise rapidement.

2° En distillant l'azoxybenzide; l'azobenzide obtenu est alors accompagné d'aniline.

3° En distillant une partie de nitrobenzine, trois parties de fer et une partie d'acide acétique. On rectifie le produit pour séparer l'aniline, on termine la purification en traitant par un peu d'acide chlorhydrique et l'on fait cristalliser dans l'alcool.

4° On pourrait citer encore d'autres conditions de formations, mais celles-ci suffisent présentement. Remarquons cependant encore que la nitrosobenzine par action de l'acétate d'aniline donne aussi de l'azobenzide :

$$\text{Éq...}\ C^{12}H^5,AzO^2 + C^{12}H^5,AzH^2 = H^2O^2 + C^{24}H^{10}Az^2.$$
$$\text{At...}\ C^6H^5,AzO + C^6H^5,AzH^2 = H^2O + C^6H^5,Az = Az,C^6H^5.$$

ACTION DES ACIDES.

Action de l'acide sulfurique. — Les azoïques symétriques avec l'acide sulfurique donnent des acides sulfoconjugués. On chauffe vers 130 degrés de l'azobenzide une partie, avec cinq parties d'acide sulfurique fumant, à 10-14 pour 100 d'acide anhydre. La solution versée dans le double de son volume d'eau se prend en une bouillie formée de cristaux jaunes. Le rendement est de 90 pour 100 environ.

Cet acide dérivé de l'azobenzide, acide azobenzide-parasulfureux, donne avec l'acide nitrique à 1,41 deux acides mononitrés. La variété α est moins soluble dans l'eau que la variété β.

Action d'un mélange d'acide sulfurique et de 20 à 30 pour 100 d'anhydre sulfurique. — L'acide sulfurique, cent parties, contenant 20 à 30 pour 100 d'anhydride sulfurique, chauffé avec une partie d'azobenzide vers 160 degrés, donne trois acides disulfoconjugués (M. Janowsky), ou peut-être seulement deux acides (M. Rodatz).

Action de l'acide azotique. — L'acide azotique à 1,45 donne un acide binitré. L'acide azotique à 1,50 donne un acide trinitré, dont les sels font facilement explosion.

DÉRIVÉS PAR ADDITION DES CORPS AZOIQUES.

Les corps azoïques donnent avec le brome des dérivés d'addition, dont l'existence s'explique facilement en supposant les deux azotes liés comme l'admettent les atomistes.

Mais on peut supposer de même une addition d'oxygène à un corps azoïque ; on aura alors les corps oxyazoïques ; ou au contraire, une addition d'hydrogène ; on aura alors les corps hydrazoïques.

Les corps *oxyazoïques* se forment :

1° Par une réduction ménagée des dérivés nitrés ;

2° Par une oxydation des corps azoïques ou même hydroazoïques.

Exemple : Prenez l'azobenzide et chauffez-le à 150-200 degrés en tube scellé avec de l'acide chromique, il se formera de l'azoxybenzide (M. Petriew).

L'acide nitrique agissant sur des produits de ce genre donnera des oxyazoïques nitrés. Le degré de l'acide a une grande importance : étendu, l'acide n'agit point. Ces réactions ne doivent être tentées qu'avec prudence.

Les corps *hydroazoïques* se forment sous l'influence des réducteurs. C'est ainsi que M. Hofmann a obtenu en 1863 l'hydrazobenzol en réduisant une solution alcoolique et ammoniacale d'azobenzide ou d'azoxybenzide par l'hydrogène sulfuré.

Ces composés hydrogénés régénèrent par la distillation sèche un azoïque et une amine : soit l'hydrazobenzol $C^{24}H^{12}Az^2$. Sous l'influence de la chaleur il donnera :

$$\text{Éq}\ldots\quad 2C^{24}H^{12}Az^2 = C^{24}H^{10}Az^2 + 2C^{12}H^7Az.$$
$$\text{At}\ldots\quad 2C^{12}H^{12}Az = C^6H^5,Az = Az,C^6H^5 + 2C^6H^5,H^2Az.$$

Le premier mode d'action des oxydants, sur ces produits d'hydrogénation des azoïques, sera évidemment une formation d'eau et une régénération de l'azoïque. Soit l'azoïque R^2Az^2, on aura :

$$\underbrace{R^2Az^2H^2}_{\text{Hydrazoïque.}} + O^2 = H^2O^2 + \underbrace{R^2Az^2}_{\text{Azoïque.}}.$$

Secondairement on aurait :

$$R^2Az^2 + O^2 = \underbrace{R^2Az^2O^2}_{\text{Oxyazoïque.}}.$$

CORPS AZOIQUES DISSYMÉTRIQUES.

Ces corps s'obtiennent en partant des dérivés diazoïques.

Prenons comme exemple l'action de l'aniline sur un sel de diazobenzol. Quand on traite un sel de diazobenzol par l'aniline, ou par un de ses sels, on

obtient du diazoamidobenzol. Le diazoamidobenzol, en présence d'un excès d'aniline, ou en présence d'un sel d'aniline, l'acétate plutôt que tout autre sel, est transformé en amidoazobenzol.

Le diazoamidobenzol, traité par un phénate alcalin, donne de l'aniline et un dérivé azoïque.

Un sel de diazobenzol, traité par un phénol, un acide ou une amine aromatique, en présence d'un alcali, donne un dérivé azoïque.

Rapprochons les formules de l'azobenzol et de l'amidoazobenzol, pour bien en montrer la différence. On a :

$$\underbrace{\overset{\text{Composé symétrique.}}{C^{12}H^5 - Az = Az - C^{12}H^5}}_{\text{Azobenzol.}} \qquad \underbrace{\overset{\text{Composé dissymétrique.}}{C^{12}H^5 - Az = Az - (C^{12}H^4 - AzH^2)',}}_{\text{Amidoazobenzol.}}$$

ou d'une manière générale :

$$\overbrace{R - Az = Az - R}^{\text{Composé symétrique.}} \qquad \overbrace{R - Az = Az - R'.}^{\text{Composé dissymétrique.}}$$

Quant à la transformation d'un corps diazoamidé en corps amidoazoïque, elle se fait d'après les théories atomiques, « de telle sorte que le point de soudure entre la molécule phénylique et le résidu diazoïque, soit dans la position para vis-à-vis du groupe amidogène régénéré; il s'ensuit que l'amidoazobenzol dérive de l'azobenzide, par la substitution de l'amidogène AzH^2, à l'atome d'hydrogène placé dans la relation para avec l'azote; c'est le paramidoazobenzide » (MM. Girard et Pabst).

Le phénylamidoazobenzol et les composés analogues s'obtiennent en partant d'une monamine secondaire; on peut avec avantage prendre le phénylamidoazobenzol comme exemple des préparations de ce genre. D'après M. Witt, l'amidoazobenzol phénylé ou phénylamidoazobenzol se prépare en dissolvant 17 grammes de diphénylamine dans 100 centimètres cubes d'alcool, refroidissant à zéro, et versant lentement la solution de 14 grammes de chlorhydrate de diazobenzol dans 50 centimètres cubes d'alcool. Le liquide, d'abord jaune, devient rouge brun. Une addition goutte à goutte de triméthylamine en solution alcoolique, le mélange étant dans la glace, doit être faite de façon à saturer l'excès d'acide chlorhydrique. Au bout d'une demi-heure environ on précipite par l'eau froide, on sépare le précipité huileux, on dissout dans la benzine, et l'on sature par le gaz chlorhydrique sec. Les cristaux formés, lavés à la benzine, sont séchés et traités par la soude étendue. La base :

$$C^{12}H^5Az^2,C^{12}H^4AzH,C^{12}H^5,$$

en atomes :

$$C^6H^5Az,C^6H^4Az\left\{\begin{array}{l}C^6H^5\\H,\end{array}\right.$$

est purifiée dans la préparation par combinaison avec l'acide azoteux qui donne un dérivé nitrosé :

$$C^{12}H^5Az^2,C^{12}H^4Az(AzO^2)C^6H^5.$$

On peut supposer aussi l'existence d'un *composé diamidé*, tel serait le *diamidoazobenzol :*

$$C^{24}H^{12}Az^{4} = C^{12}H^{5}Az,AzC^{12}H^{3}(AzH^{2})^{2},$$

représenté en atomes par :

$$C^{6}H^{5} - Az = AzC^{6}H^{3}(AzH^{2})^{2}.$$

Le diamidoazobenzol, nommé aussi chrysoïdine (c'est la chysoïdine proprement dite), résulte de l'action d'un sel de diazobenzol sur une quantité calculée de méta-phénylène-diamine. La base formée est séparée par l'ammoniaque. Pure, elle est en fines aiguilles d'un beau jaune, fondant à 117°,5.

On peut imaginer facilement, l'existence de composés analogues à ceux qui précèdent, en supposant la benzine remplacée par le toluène. Théoriquement, les conditions de formation doivent être comparables; mais il convient de remarquer que les composés dérivés du toluène sont moins nombreux que ceux dérivés de la benzine. De même, on aurait des dérivés du xylène, de la naphtaline, etc.

DÉRIVÉS DES ACIDES.

On peut, dans certains cas, combiner un acide diazoïque avec un acide phénolique. Il résulte de cette combinaison un nouvel acide.

Soit un acide diazoïque, l'acide métadiazobenzoïque, il se combine avec l'acide orthophénolsulfureux en solution acaline. Par addition d'acide acétique on obtient des cristaux jaune clair, d'un sel acide de potasse. Leur formule est :

Éq... $C^{26}H^{9}Az^{2}O^{6}KS^{2}O^{6} + H^{2}O^{2}$.

At... $C^{13}H^{9}Az^{2}O^{3}KSO^{3} + H^{2}O = \underset{(3)}{(CO^{2}H)}C^{6}H^{4} - \underset{(1)}{Az} = \underset{(1)}{Az} - C^{6}H^{3}\underset{(3)}{(OH)}\underset{(4)}{SO^{3}K} + H^{2}O.$

(Voy. *Encyclopédie chimique*, t. X, Applications de chimie organique, 6e partie, *Matières colorantes*, série aromatique et ses applications industrielles, 2e cahier, par MM. Ch. Girard et Pabst.)

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DE CES COMPOSÉS.

Sans s'arrêter présentement à la distinction qu'on fait entre les dérivés azoïques et diazoïques, examinons la propriété générale de ces composés.

Ils se forment au moyen des alcalis et des amides par la réaction de l'acide nitreux :

Éq... $C^{12}H^{7}Az + AzO^{4}H = C^{12}H^{4}Az^{2} + H^{2}O^{2},$

At... $C^{6}H^{7}Az + AzO^{2}H = C^{6}H^{4}\left\langle\begin{matrix}Az\\ \| \\ Az\end{matrix}\right. + H^{2}O,$

ou plutôt :

$$C^{6}H^{5},Az : Az,OH.$$

Ces dérivés sont peu stables. Ils perdent facilement leur azote à l'état libre, fixent les éléments de l'eau et produisent des phénols :

$$C^{12}H^4Az^2 + H^2O^2 = C^{12}H^6O^2 + Az^2.$$

Ces deux réactions, réactions de formation et réactions de décomposition, s'appliquent surtout aux composés aromatiques. Car, lorsqu'on fait agir l'acide azoteux sur un alcali non aromatique, sur un amide, ou sur un alcalamide dérivé d'une amine de la série grasse, on obtient ordinairement de l'azote libre et un alcool, ou de l'azote et un acide.

Les dérivés azoïques composés incomplets, peuvent fixer deux et quatre équivalents d'hydrogène, de chlore, de brome, d'hydracides, d'oxacides ou d'oxydes métalliques.

Les sels formés ainsi sont peu stables, le diazobenzol donne les composés suivants :

Bromhydrate de diazobenzol................	$C^{12}H^4Az^2,HBr.$
Bromure de bromhydrate de diazobenzol......	$C^{12}H^4Az^2,HBr,Br^2.$
Diazobenzol potassique.....................	$C^{12}H^4Az^2,KHO^2.$
Sulfate de diazobenzol.....................	$C^{12}H^4Az^2,S^2H^2O^8.$

Les produits formés par fixation de 2 H^2, c'est-à-dire les hydrazines, sont en réalité des alcalis (voy. *Alcalis artificiels*).

Les dérivés diazoïques sont parfois des agents de déshydrogénation :

$$\underbrace{C^{12}H^4Az^2,S^2H^2O^8}_{\text{Sulfate de diazobenzol.}} + \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} = \underbrace{C^{12}H^6}_{\text{Benzine.}} + \underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Aldéhyde.}} + S^2H^2O^8 + Az^2.$$

Il est préférable d'écrire le sulfate de diazobenzol :

$$C^{12}H^5Az^2,S^2HO^8 \quad \text{ou} \quad S^2H(C^{12}H^5Az^2)O^8.$$

Dans certains cas, les hydracides, au lieu de s'y combiner partiellement, les décomposent, l'hydracide se combine à l'azoïque et l'azote se dégage; c'est ainsi que le diazobenzol et l'acide iodhydrique donnent de l'azote et de la benzine iodée.

La chaleur agissant sur certains sels de diazobenzol peut produire de même des dérivés de la benzine :

$$\underbrace{(C^{12}H^5Az^2,Cl)^2PtCl^4}_{\text{Chloroplatinate de diazobenzol.}} = \underbrace{2\,C^{12}H^5Cl}_{\text{Benzine chlorée.}} + Pt + 2\,Cl^2 + Az^2.$$

$$\underbrace{C^{12}H^4Az^2,HBr,Br^2}_{\text{Bibromure de bromhydrate de diazobenzol.}} = \underbrace{C^{12}H^5Br}_{\text{Benzine bromée.}} + Br^2 + Az^2.$$

Les éthers d'hydracides agissent d'une façon analogue :

$$\underbrace{C^{12}H^4Az^2,HBr}_{\text{Bromhydrate de diazobenzol.}} + \underbrace{C^4H^5I}_{\text{Éther éthyliodhydrique.}} = \underbrace{C^{12}H^5I}_{\text{Benzine iodée.}} + Az^2 + \underbrace{C^4H^5Br.}_{\text{Éther bromhydrique.}}$$

DÉRIVÉS DIAZOÏQUES A FONCTION MIXTE.

Il existe des dérivés diazoïques à fonction mixte. Leur mode de formation et leurs propriétés peuvent être prévus. MM. Berthelot et Jungfleisch indiquent parmi les dérivés diazoïques à fonction complexe les composés suivants :

1° Les *corps formés au moyen d'un composé nitré :*

Le diazonitrophénol.................. $C^{12}H^3(AzO^4)Az^2O^2$.
Le diazonitrophénol.................. $C^{12}H^2(AzO^4)^2Az^2O^2$.
Le diazonitranisol................... $C^{12}H^3(AzO^4)(C^2H^2)Az^2O^2$.

2° Les *dérivés d'un alcali ou d'un alcool associé à l'oxyammoniaque,* tels que l'hydrazobenzol $C^{24}H^{12}Az^2$, dérivé de l'aniline :

$$C^{12}H^7Az + (C^{12}H^6O^2 + AzH^3O^2 - H^2O^2) - H^2O^2 = \underbrace{C^{24}H^{12}Az^2}_{\text{Hydrazobenzol.}},$$

et l'acide hydrazobenzoïque $C^{28}H^{12}Az^2O^8$, dérivé de l'oxybenzamine.

3° Les *dérivés d'un alcali et d'un alcool associé à l'acide hypoazoteux ;* tel paraît être l'azobenzol :

$$C^{12}H^7Az + (C^{12}H^6O^2 + AzO^2H - H^2O^2) - H^2O^2 = C^{24}H^{10}Az^2.$$

Tels paraissent être les deux acides suivants :

Acide azobenzoïque............. $C^{28}H^{10}Az^2O^8$.
Acide azosalicylique............ $C^{28}H^{10}Az^2O^{12}$.

4° Les *dérivés d'un alcali et d'un alcool associé à l'acide azoteux;* tel est l'azoxybenzol :

$$C^{12}H^7Az + (C^{12}H^6O^2 + AzO^4H - H^2O^2) - H^2O^2 = C^{24}H^{10}Az^2O^2.$$

En fixant H^2, avec perte de H^2O^2, il se change en azobenzol ; en fixant 2 H^2, il devient de l'hydrazobenzol.

DÉRIVÉS TRIAZOÏQUES.

Les dérivés triazoïques rentrent encore dans la classe des composés mixtes. Ils possèdent parfois une ou plusieurs fonctions d'alcalis. Tels sont les dérivés de l'azobenzol et de l'aniline ou de ses homologues :

Diazoamidobenzol.......	$C^{12}H^{4}Az^{2},C^{12}H^{7}Az = C^{24}H^{11}Az^{3}$.
Diazoamidotoluol.......	$C^{28}H^{15}Az^{3}$.
Diazoamidonaphtol......	$C^{40}H^{15}Az^{3}$.

Le diazoamidobenzol $C^{24}H^{11}Az^{3}$ est isomère avec l'amidoazobenzol $C^{24}H^{11}Az^{3}$.

On a représenté, en effet, le diazoamidobenzol par la formule atomique de constitution suivante :

$$\begin{matrix} Az - C^{6}H^{5} \\ \| \\ Az - AzH.C^{6}H^{5}, \end{matrix}$$

et l'amidoazobenzol par :

$$\begin{matrix} Az - C^{6}H^{5} \\ \| \\ Az - C^{6}H^{4},AzH^{2}, \end{matrix}$$

l'amidoazobenzol étant de l'azobenzol :

$$\begin{matrix} Az - C^{6}H^{5} \\ \| \\ Az - C^{6}H^{5}, \end{matrix}$$

dans lequel un H est remplacé par l'amidogène.

Les triazoïques peuvent être obtenus avec les hydrazines et les combinaisons diazoïques, ces deux classes de composés réagissant en donnant des dérivés triazoïques. Ainsi la phénylhydrazine et l'acide para-diazobenzinesulfonique donnent de l'acide para-triazobenzinesulfonique (P. Griess, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XX, p. 1528 ; *Bull. chim.*, t. XLVIII, p. 411).

DÉVELOPPEMENT DE LA THÉORIE GÉNÉRALE DES DIAZOIQUES

La théorie générale de ces composés vient d'être établie ; et cependant bien des points ont été laissés dans l'ombre, bien d'autres généralisations auraient pu être tentées ; enfin, certains rapprochements peuvent être mis mieux en lumière ainsi que les conséquences qui en découlent. Cette théorie générale, plus développée, a été magistralement et lumineusement présentée par Wurtz (*Dictionnaire de Chimie*, *Supplément*, p. 626 et suivantes) : le mieux à faire nous paraît être de développer la question conformément au plan établi par cet illustre chimiste. Les formules employées seront généralement écrites en atomes,

les mémoires publiés sur les corps diazoïques ayant été le plus souvent écrits en formules atomiques.

Wurtz a groupé les composés azoïques dans le tableau suivant, où l'on trouve leurs formules de constitution. Ce groupement présente évidemment un avantage indiscutable et nous reproduisons ce tableau des diazoïques.

Composés azoïques.	
$\begin{array}{l} Az - C^6H^5 \\ \| \\ Az - C^6H^5 \end{array}$	Azobenzols.
$\begin{array}{l} Az - C^6H^4Cl \\ \| \\ Az - C^6H^4Cl \end{array}$	Dichloroazobenzols.
$\begin{array}{l} Az - C^6H^4.OH \\ \| \\ Az - C^6H^4.OH \end{array}$	Azophénols.
$\begin{array}{l} Az - C^6H^4.OC^2H^5 \\ \| \\ Az - C^6H^4.OC^2H^5 \end{array}$	Azophénétol.
$\begin{array}{l} Az - C^6H^4.CO^2H \\ \| \\ Az - C^6H^4.CO^2H \end{array}$	Acides azobenzoïques.
$\begin{array}{l} Az - C^{10}H^7 \\ \| \\ Az - C^{10}H^7 \end{array}$	Azonaphtaline.
Etc., etc.	

Composés diazoïques.	
$\begin{array}{l} Az - C^6H^5 \\ \| \\ Az - Cl \end{array}$	Chlorure de diazobenzol.
$\begin{array}{l} Az - C^6H^5 \\ \| \\ Az - OH \end{array}$	Hydrate de diazobenzol.
$\begin{array}{l} Az - C^6H^5 \\ \| \\ Az - AzO^3 \end{array}$	Nitrate de diazobenzol.
$\begin{array}{l} Az - C^6H^5 \\ \| \\ Az - AzH.C^6H^5 \end{array}$	Diazoamidobenzol.
$\begin{array}{l} Az - C^6H^5 \\ \| \\ Az - AzH.C^2H^5 \end{array}$	Diazoéthylamidobenzol.
$\begin{array}{l} Az - C^6H^4,CO^2H \\ \| \\ Az - AzO^3 \end{array}$	Azotate d'acide diazobenzoïque.
$\begin{array}{l} Az - C^6H^4 \searrow \\ \| \qquad\qquad CO \\ Az - O \nearrow \end{array}$	Anhydride diazobenzoïque.
$\begin{array}{l} Az - C^{10}H^7 \\ \| \\ Az - AzO^3 \end{array}$	Nitrate de diazonaphtaline.
$\begin{array}{l} Az - C^{10}H^6 \searrow \\ \| \qquad\qquad SO^2 \\ Az - O \nearrow \end{array}$	Anhydride diazonaphtalinosulfonique.
$\begin{array}{l} Az - C^6H^4 \\ \| \qquad \vert \\ Az - O \end{array}$	Anhydride du diazophénol.
$\begin{array}{l} C^6H^4 - Az = AzR \\ \| \\ C^6H^4 - Az = AzR \end{array}$	Dérivés diazoïques de la benzidine.

Dans ce tableau, on remarque que les composés azoïques présentent une symétrie de structure complète, ce qui tient à ce que chacun des azotes est lié avec le même groupe. Cette symétrie peut disparaître par substitution, la substitution pouvant être effectuée ou dans les deux groupements aromatiques ou dans un seul.

Soit l'azobenzol :

$$\begin{array}{l} Az - C^6H^5 \\ \| \\ Az - C^6H^5, \end{array}$$

par substitution de deux groupes amidogènes à deux H, on aura :

$$\begin{array}{l} Az - C^6H^4,AzH^2 \\ \| \\ Az - C^6H^4,AzH^2 \end{array} \quad \text{ou} \quad \begin{array}{l} Az - C^6H^5 \\ \| \\ Az - C^6H^3(AzH^2)^2. \end{array}$$

Le premier de ces composés est du diazoamidobenzol symétrique; le second est son isomère, le diazoamidobenzol dissymétrique.

Le triazoamidobenzol peut être de même:

$$\begin{matrix} Az - C^6H^5 \\ \| \\ Az - C^6H^2(AzH^2)^3 \end{matrix} \quad \text{ou} \quad \begin{matrix} Az - C^6H^4,AzH^2 \\ \| \\ Az - C^6H^3(AzH^2)^2. \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} Az - C^6H^4AzH^2 \\ \| \\ Az - C^6H^3(AzH^2)^2 \end{matrix} \quad \text{et} \quad \begin{matrix} Az - C^6H^3,(AzH^2)^2. \\ \| \\ Az - C^6H^4AzH^2 \end{matrix}$$

sont évidemment identiques, vu la structure de la molécule.

On pourrait multiplier les exemples.

On peut supposer des dérivés azoïques renfermant deux résidus aromatiques différents, soit l'azobenzinaphtaline :

$$\begin{matrix} Az - C^6H^5 \\ \| \\ Az - C^{10}H^7. \end{matrix}$$

Ces composés se forment par action d'un sel de diazobenzol sur un dérivé naphtalique.

On peut supposer encore qu'un radical de la série grasse pourrait remplacer un radical aromatique dans un composé azoïque (V. Meyer et Ambühl).

L'azonitrométhylphényle et l'azoéthylphényle répondent à ce mode de constitution :

$$\underbrace{\begin{matrix} Az - C^6H^5 \\ \| \\ Az - CH^2(AzO^2) \end{matrix}}_{\text{Azonitrométhylphényle.}} \quad \text{et} \quad \underbrace{\begin{matrix} Az - C^6H^5 \\ \| \\ Az - C^6H^5. \end{matrix}}_{\text{Azoéthylphényle.}}$$

On a fait remarquer déjà qu'il suffit de supposer une amine et un oxyde de l'azote, combinés avec élimination d'eau, pour avoir un composé dont la constitution est celle d'un corps azoïque :

$$B + AzO^4H - H^2O^2 \quad \text{ou} \quad B + AzO^4H - 2H^2O^2.$$

Avec la diéthylamine nous aurons :

$$\begin{matrix} (C^4H^4)^2AzH^3 + AzO^4H - H^2O^2 \\ \text{ou} \quad (C^4H^5)^2HAz + AzO^4H - H^2O^2 = (C^4H^5)^2Az^2O^2 \\ (C^4H^5)^2Az^2O^2 = (C^4H^5)^2(AzO^2)Az, \end{matrix}$$

mais dans ces composés la liaison des deux atomes d'azote semble différente, et la constitution de ce corps le rapprocherait de l'azoxybenzol.

L'azoxybenzol a pour formule atomique de constitution :

$$O\left\langle\begin{matrix} Az - C^6H^5 \\ | \\ Az - C^6H^5. \end{matrix}\right.$$

On écrirait de même la nitrosodiéthylamine :

$$O\left\langle\begin{matrix} Az - C^2H^5 \\ | \\ Az - C^2H^5. \end{matrix}\right.$$

Quand on considère la formule de l'azoxybenzol, on constate, en supposant dans l'azobenzol les deux azotes liés par deux valences, que le lien entre ces deux Az a été modifié. Le groupement :

$$\begin{matrix} Az - R' \\ \| \\ Az - R', \end{matrix}$$

devenant dans l'azoxybenzol :

$$O\left\langle\begin{matrix} Az - R' \\ | \\ Az - R', \end{matrix}\right.$$

on peut supposer l'existence de composés hydrogénés tels que :

$$\begin{matrix} H - Az - R' \\ | \\ H - Az - R'. \end{matrix}$$

Ces corps existent en effet, soit comme exemple, l'action de l'hydrogène naissant sur la nitrobenzine ; on n'obtient pas directement de l'aniline, la désoxydation est successive, et il y a formation de produits intermédiaires.

Les réactions seraient :

$$\underbrace{2(C^{12}H^5,AzO^4)}_{\text{Nitrobenzine.}} + 3H^2 = 3H^2O^2 + \underbrace{(C^{12}H^5)^2Az^2O^2.}_{\text{Azoxybenzol.}}$$

Une désoxydation plus avancée transformerait l'azoxybenzol en azobenzol :

$$(C^{12}H^5)^2Az^2O^2 + H^2 = H^2O^2 + \underbrace{(C^{12}H^5)^2Az^2.}_{\text{Azobenzol.}}$$

L'azobenzol $(C^{12}H^5)^2Az^2$ peut fixer H^2, et donner l'hydrazobenzol :

$$(C^{12}H^5)^2Az^2 + H^2 = \underbrace{(C^{12}H^5)^2Az^2H^2.}_{\text{Hydrazobenzol.}}$$

Enfin, l'hydrogénation allant plus loin, la molécule se dédouble en deux molécules d'aniline :

$$\underbrace{(C^{12}H^5)^2Az^2H^2}_{\text{Hydrazobenzol.}} + H^2 = \underbrace{2(C^{12}H^5,AzH^2)}_{\text{Aniline.}}.$$

Si nous écrivons les mêmes formules en donnant au carbone une valeur égale à 12, et à l'oxygène une valeur égale à 16, ces formules deviennent :

$$\underbrace{2(C^6H^5,AzO^2)}_{\text{Nitrobenzine.}} + 3H^2 = 3H^2O + \begin{matrix} C^6H^5 - Az \\ | \\ C^6H^5 - Az \end{matrix} \!\!> O.$$

$$\begin{matrix} C^6H^5 - Az \\ | \\ C^6H^5 - Az \end{matrix} \!\!> O + H^2 = H^2O + \begin{matrix} C^6H^5 - Az \\ \| \\ C^6H^5 - Az. \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} C^6H^5 - Az \\ \| \\ C^6H^5 - Az \end{matrix} + H^2 = \begin{matrix} C^6H^5 - AzH \\ | \\ C^6H^5 - AzH. \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} C^6H^5 - AzH \\ | \\ C^6H^5 - AzH \end{matrix} + H^2 = 2(C^6H^5 - AzH^2).$$

Les formules doivent réellement être doublées, et on doit les considérer comme renfermant deux noyaux benzéniques, car leurs densités de vapeur répondent aux formules données ci-dessus.

Quant à l'azoxybenzol, on ne peut l'écrire autrement dans la théorie atomique.

Quoi qu'il en soit des phénomènes de réduction successive, auxquels on vient de s'arrêter et qu'on a considérés successivement, il importe de ne point oublier les observations d'Hofmann et de Limpricht (voy. p. 158).

L'hydrogénation de la nitrobenzine donne de l'aniline ; inversement, l'oxydation moyennement ménagée de l'aniline, oxydation obtenue par exemple au moyen du permanganate de potasse, permet de remonter de celle-ci aux termes intermédiaires entre elle et la nitrobenzine.

Parmi les dérivés azoïques, nous rencontrons l'azophénylène, éq. $(C^{12}H^4)^2Az^2$.

On suppose l'azophénylène dérivé du type :

$$(AzH^2)^2 = \begin{matrix} Az < \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \\ | \\ Az < \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \end{matrix}$$

ou, dans le cas où les $2H^2$ sont remplacés par des radicaux bivalents, on peut admettre une double soudure entre les 2 Az.

L'azophénylène ayant la formule :

Éq... $(C^{12}H^4)^2Az^2$,
At... $(C^6H^4)^2Az^2$,

on peut l'écrire :

$$\begin{matrix} Az = C^6H^4 \\ | \\ Az = C^6H^4 \end{matrix} \quad \text{ou} \quad C^6H^4 \begin{matrix} \diagup Az \diagdown \\ | \\ \diagdown Az \diagup \end{matrix} C^6H^4,$$

ou encore :

$$\begin{matrix} C^6H^4 - Az \\ | \qquad \| \\ C^6H^4 - Az. \end{matrix}$$

Wurtz fait remarquer que la seconde formule est préférable ; car, par hydrogénation, on a l'hydrazophénylène $(C^6H^4)^2H^2Az^2$; or, si l'azophénylène est :

$$\begin{matrix} Az = C^6H^4 \\ | \\ Az = C^6H^4, \end{matrix} \quad \text{l'hydrazophénylène est} \quad \begin{matrix} Az - C^6H^5 \\ \| \\ Az - C^6H^5, \end{matrix}$$

ce qui répondrait à la formule de l'azobenzol.

Si l'azophénylène, au contraire, est, comme on l'a supposé :

$$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup Az \diagdown \\ | \\ \diagdown Az \diagup \end{matrix} C^6H^4, \text{ l'hydrazophénylène devient } C^6H^4 < \begin{matrix} H \\ | \\ Az \\ Az \\ | \\ H \end{matrix} > C^6H^4,$$

différent de l'azobenzol.

DIVISIONS DES DIAZOIQUES.

Wurtz divise les corps diazoïques comme il est dit ci-dessous.

Les corps diazoïques se diviseront en :

I. Combinaisons azoïques.
   Composés oxyazoïques
   Composés hydrazoïques.

II. Combinaisonsdiazoïques.
   Composés diazoamidés.
   Produits d'addition des composés diazoïques.

I

COMPOSÉS AZOIQUES.

FORMATION.

Ces composés se forment, comme il a été dit page 162. On peut poser en règle générale qu'ils s'obtiennent dans les conditions suivantes :

1° *Par oxydation des composés amidés ou plutôt amidogénés.* — On oxyde au moyen du permanganate de potasse, du bioxyde de plomb ou de l'oxygène en présence de la potasse.

Ces agents transforment les amines aromatiques en composés azoïques :

$$2(C^{12}H^5,H^2Az) + 2O^2 = C^{12}H^5-Az=Az-C^{12}H^5 + 2H^2O^2.$$

C'est ainsi que l'aniline, avec le permanganate de potasse, donne de l'azobenzol (Glaser) ; avec l'oxyde de plomb elle donne également de l'azobenzol, et la naphtylamine donne de l'azonaphtaline (Schichutzky).

L'aniline en présence de potasse, soumise à l'action de l'oxygène, donne aussi de l'azobenzol (Anschütz et Schultz).

2° *Par action oxydante et chlorurante.* — Le chlorhydrate d'orthoamidophénol donne, sous l'influence du chlorure de chaux, de l'azophénol dichloré, le chlorure de chaux exerçant à la fois une action oxydante et chlorurante ; soit l'orthoamidophénol $C^{12}H^4(AzH^2)O^2H$, en atomes $C^6H^4(AzH^2)OH$, il donne de l'azophénol dichloré :

$$\text{Éq...}\quad (C^{12}H^3Cl)^2Az^2O^4H^2.$$

$$\text{At...}\quad \begin{array}{l} Az - C^6H^3Cl.OH \\ \| \\ Az - C^6H^3Cl.OH. \end{array}$$

3° *Par réduction des composés nitrés.* — On réduit par l'hydrogène naissant des composés tels que : la nitrobenzine, le nitrotoluène, le nitrophénol.

Ces réductions s'opèrent :

a. Par l'amalgame de sodium en présence de l'eau ou de l'alcool ;
b. Par le fer et l'acide acétique ;
c. Par une solution alcoolique de potasse, l'alcool agissant comme réducteur ;
d. Par la poudre de zinc et la potasse ;
e. Par le sodium en solution éthérée :

$$\underbrace{2C^{12}H^5(AzO^4)O^2}_{\text{Nitrophénol.}} + 4H^2 = 4H^2O^2 + \underbrace{C^{24}H^{10}Az^2O^4}_{\text{Azophénol.}},$$

$$\text{ou}\quad \underbrace{2C^6H^4\begin{cases}OH \\ AzO^2\end{cases}}_{\text{Nitrophénol.}} + 4H^2 = 4H^2O + \underbrace{\begin{array}{l} Az - C^6H^4,OH \\ \| \\ Az - C^6H^4,OH. \end{array}}_{\text{Azophénol.}}$$

4° *Par réduction des composés nitrosés.* — Cette réduction s'opère :

a. Au moyen de la potasse à chaud. Telle est l'action de la potasse fondante sur le nitrosophénol :

$$\underbrace{2[C^{12}H^5(AzO^2)O^2]}_{\text{Nitrosophénol.}} = 2O^2 + \underbrace{C^{24}H^{10}Az^2O^4}_{\text{Azophénol.}}.$$

b. Au moyen d'une base aromatique :

$$\underbrace{C^{12}H^5,AzO^2}_{\text{Nitrosobenzol.}} + \underbrace{C^{12}H^7Az}_{\text{Aniline.}} = H^2O^2 + \underbrace{C^{24}H^{10}Az^2}_{\text{Azobenzol.}}.$$

On peut faire agir l'acétate d'aniline ; si nous écrivons en atomes, on a :

$$\underbrace{C^6H^4\left\langle\begin{matrix}OH\\AzO\end{matrix}\right.}_{\text{Nitrosophénol.}} + C^{12}H^5.H^2Az = H^2O + C^6H^4\left\langle\begin{matrix}OH\\Az=Az-C^6H^5\end{matrix}\right.$$

$$= H^2O + \underbrace{\begin{matrix}Az-C^6H^4-OH\\ \| \\ Az-C^6H^5.\end{matrix}}_{\text{Azobenzophénol.}}$$

c. Par l'amalgame de sodium et l'eau.

5° *Par action d'un sel de diazobenzol sur certains composés aromatiques.* — On fait agir le chlorure sur des phénols, des amines, etc.:

$$\text{Éq...}\quad \underbrace{C^{12}H^5,Az^2Cl}_{\text{Chlorure de diazobenzol.}} + \underbrace{RH^2O^2}_{\text{Phénol.}} = HCl + \begin{matrix}Az-C^{12}H^5\\ \| \\ Az-R,O^2H.\end{matrix}$$

On suppose que ce dernier produit résulte d'une transformation moléculaire du composé :

$$\begin{matrix}Az-C^{12}H^5\\ \| \\ Az-O^2(R+H).\end{matrix}$$

Ainsi le chlorure de diazobenzol et le naphtol donnent probablement :

$$\text{Éq...}\quad \begin{matrix}Az-C^{12}H^5\\ \| \\ Az-O^2,C^{20}H^7.\end{matrix}$$

$$\text{Éq...}\quad C^{12}H^5,Az^2Cl + C^{20}H^8O^2 = HCl + \begin{matrix}Az-C^{12}H^5\\ \| \\ Az-C^{20}H^7O^2.\end{matrix}$$

$$\text{At...}\quad C^6H^5,Az^2,Cl + C^{10}H^7,OH = HCl + \begin{matrix}Az-C^6H^5\\ \| \\ Az-C^{10}H^6,OH.\end{matrix}$$

On doit supposer une transformation isomérique analogue, quand on fait réagir les sels de diazobenzol sur les amines aromatiques. Il doit se former d'abord :

$$\begin{matrix}Az-R,\\ \| \\ Az-AzR^2\end{matrix}\quad \text{qui se transforme en}\quad \begin{matrix}Az-R\\ \| \\ Az-(R-H)AzH,R.\end{matrix}$$

6° *Par action du sodium sur les amines aromatiques chlorées ou bromées.* — C'est ainsi que lorsqu'on a fait réagir le sodium sur l'ortho ou la para-aniline on obtient de l'azobenzol (Anschütz et Schultz).

D'après Wurtz, la réaction doit s'accomplir en plusieurs phases ; la soustraction du brome, accompagnée d'un dégagement d'hydrogène, provoque une transposition moléculaire.

COMPOSÉS AMIDOAZOIQUES.

Ces composés, qui résultent du remplacement de H dans un composé azoïque par AzH^2, se forment :

1° Par transposition moléculaire des composés diazoïques :

$$\text{Éq...}\ \underbrace{C^{12}H^5 - Az = Az - AzHC^{12}H^5}_{\text{Diazoamidobenzol.}} = \underbrace{C^{12}H^5 - Az = Az - C^{12}H^4,AzH^2.}_{\text{Amidoazobenzol.}}$$

2° Par action de l'acide nitreux à chaud sur les amines, ou par action d'un éther nitreux.

C'est ainsi que la toluidine et le nitrite d'amyle donnent de l'eau, de l'alcool amylique et du diazoamidotoluol, lequel se convertit en amidoazotoluol.

3° Par action du stannate de soude sur les solutions chlorhydriques des amines.

Il est probable qu'il se forme d'abord des composés diazoïques.

COMPOSÉS AZOIQUES DOUBLES.

Il existe encore une variété de composés azoïques renfermant deux fois la double liaison $Az = Az$, ce qui en fait des composés azoïques doubles. Un corps présentant ce mode de constitution résulte de l'action du phénate de potasse sur l'hydrate de diazoazobenzol (Caro et Schraube) :

$$\text{At...}\ \underbrace{\begin{array}{l} Az - C^6H^5 \\ \| \\ Az - C^6H^4 - Az = Az - OH \end{array}}_{\text{Hydrate de diazobenzol.}} + \underbrace{C^6H^5,OH.}_{\text{Phénol.}}$$

$$= H^2O + C^6H^4 \begin{cases} Az = Az - C^6H^5 \\ Az = Az - C^6H^4,OH. \end{cases}$$

DÉRIVÉS DES ACIDES.

Avec les acides nitrobenzoïque, nitrodracylique, nitrosalicylique, on a formé des acides azobenzoïque et hydrazobenzoïque, azodracylique et azosalicylique. Ces corps sont des acides bibasiques.

Leurs formules atomiques de constitution sont :

$$\left.\begin{matrix} C^6H^4(CO^2H)Az \\ C^6H^4(CO^2H)Az \end{matrix}\right\rangle \text{acides azobenzoïque et azodracylique.}$$

$$\left.\begin{matrix} C^6H^3(OH)(CO^2H)Az \\ C^6H^3(OH)(CO^2H)Az \end{matrix}\right\rangle \text{acide azosalicylique.}$$

PROPRIÉTÉS DES COMPOSÉS AZOIQUES.

Les composés azoïques des carbures benziniques sont des corps rouges ou jaunes, insolubles ou très peu solubles dans l'eau, et ne possédant pas de caractères basiques.

Ces composés sont généralement solides et cristallisables. *Les azoïques sont stables ;* certains d'entre eux peuvent être distillés sans altération.

Wurtz explique cette stabilité en faisant remarquer que les deux atomes d'azote, liés par deux valences, sont liés l'un et l'autre avec du carbone, circonstance qui donnerait à ce groupe quelque chose de la stabilité du cyanogène. Cette stabilité relative des composés azoïques permet de les modifier par une série de réactions. Ils donnent des dérivés nitrés, chlorés, bromés, sulfonés, etc.

Les composés diazoïques sont au contraire remarquables par leur instabilité, instabilité telle que le maniement en est dangereux.

Les azoïques soumis à l'action de l'hydrogène naissant fixent deux atomes d'hydrogène et se convertissent en hydrazines :

$$\underbrace{C^{12}H^5=Az=Az-C^{12}H^5}_{\text{Azobenzol.}} + H^2 = \underbrace{C^{12}H^5-AzH-AzH-C^{12}H^5}_{\text{Hydrazobenzol.}}.$$

Soumis à l'action des oxydants, ils peuvent donner naissance à des composés oxyazoïques :

$$\text{Éq...}\ \underbrace{C^{12}-H^5Az=Az-C^{12}H^5}_{\text{Azobenzol.}} + O^2 = \underbrace{(C^{12}H^5)^2Az^2O^2}_{\text{Azoxybenzol.}}.$$

$$\text{At...}\ C^6H^5-Az=Az-C^6H^5 + O = C^6H^5-\overset{\overset{O}{\diagup\ \diagdown}}{Az-Az}-C^6H^5.$$

Les composés azoïques fournissent de magnifiques matières colorantes rouges et jaunes, telles que la chrysoïdine et la tropéoline.

COMPOSÉS OXYAZOIQUES.

Le type des composés oxyazoïques est l'azoxybenzol :

$$(C^{12}H^5)^2Az^2O^2 = \text{en atomes} \left.\begin{matrix} C^6H^5-Az \\ C^6H^5-Az \end{matrix}\right\rangle O.$$

FORMATION.

Ils se forment :

1° Par réduction ménagée des composés nitrogénés. Les réducteurs qui transforment les composés nitrogénés en corps azoïques donnent, par une action modérée, des composés oxyazoïques.

Les composés oxyazoïques sont donc des corps intermédiaires entre les composés nitrogénés et les azoïques.

En fait, par la réduction des composés nitrogénés, on peut obtenir des composés oxyazoïques, des composés azoïques et même des composés hydrazoïques; enfin on obtient des dérivés amidés.

Nous avons déjà parlé de l'action de l'hydrogène sur la nitrobenzine.

La formation des composés intermédiaires entre la nitrobenzine et l'aniline a pu être facilement constatée parce que ces composés, une fois formés, résistent d'une façon marquée à l'action des réducteurs.

C'est surtout par l'étude de l'action des réducteurs sur la nitrobenzine qu'on a pu établir l'existence de composés intermédiaires entre les azoïques et les composés nitrogénés.

Nous avons dit que les composés oxyazoïques, une fois formés, présentaient une grande stabilité vis-à-vis des réducteurs. L'azobenzol et l'azoxybenzol, en effet, résistent à l'action du protochlorure d'étain et de l'acide iodhydrique (Limpricht).

On transforme cependant l'hydrazobenzol en aniline par une action réductrice énergique.

Inversement, Glaser, en oxydant l'aniline par le permanganate de potasse, a obtenu de l'hydrazobenzol, de l'azobenzol et de l'azoxybenzol. Ces composés représentent donc bien les termes intermédiaires entre la nitrobenzine et l'aniline. En résumé, on doit admettre qu'entre la nitrobenzine et l'aniline, il y a formation de composés intermédiaires qui, au cours d'une réaction chimique ininterrompue, se réduisent facilement; mais qui, séparés du milieu de réactions, ne se réduisent ensuite que très difficilement.

2° Par oxydation des azoïques :

$$(C^{12}H^5)^2Az^2 + O^2 = (C^{12}H^5)^2Az^2O^2.$$

Il suffit de chauffer de 150 à 200 degrés une solution acétique d'azobenzol avec l'acide chromique.

3° Par oxydation des hydrazoïques; soit un azoïque :

$$\begin{array}{l} Az - R \\ \| \\ Az - R, \end{array}$$

par hydrogénation il a donné un hydrazoïque :

$$\begin{array}{l} HAz - R \\ | \\ HAz - R. \end{array}$$

Cet hydrazoïque par oxydation donne :

$$At\ldots \begin{matrix} H - Az - R \\ | \\ H - Az - R \end{matrix} + 2O = H^2O + O\left\langle \begin{matrix} Az - R \\ | \\ Az - R. \end{matrix}\right.$$

4° Par oxydation des amines aromatiques. Ce qui a été dit de l'oxydation de l'aniline suffit à le démontrer.

PROPRIÉTÉS DES OXYAZOIQUES.

Ces corps sont ordinairement solides et colorés en jaune orangé.

Ils sont moins stables que les composés azoïques et donnent, sous l'influence de la chaleur, des dérivés azoïques.

L'hydrogène les convertit d'abord en azoïques, puis en hydrazines ou en corps isomères. C'est ainsi que par réduction de l'acide métaoxybenzoïque, Griess a obtenu de l'acide hydrazobenzoïque, que l'acide chlorhydrique transforme en son isomère l'acide diamido-diphénique.

Les formules atomiques de constitution de ces deux corps sont :

$$\underbrace{\begin{matrix} HAz - C^6H^4 - CO^2H \\ | \\ HAz - C^6H^4 - CO^2H \end{matrix}}_{\text{Acide hydrazobenzoïque.}} \qquad \underbrace{\begin{matrix} C^6H^3(AzH^2) - CO^2H \\ | \\ C^6H^3(AzH^2) - CO^2H. \end{matrix}}_{\text{Acide diamido-diphénique.}}$$

II

COMPOSÉS DIAZOIQUES.

On a défini déjà les composés diazoïques. Ils peuvent se former aux dépens de tout composé aromatique amidé, contenant le groupe AzH^2 lié à un noyau benzinique. Ces corps ont été découverts et étudiés spécialement par Griess. Les plus simples de ces corps et ceux dont l'étude présente le plus d'intérêt dérivent des carbures monobenziniques monoamidés, tels que l'aniline et les bases homologues. Ils dérivent mieux et plus facilement des dérivés de substitution chlorés, bromés ou nitrés.

Ils prennent naissance par l'action de l'acide nitreux sur un composé aromatique quelconque, renfermant un ou plusieurs groupes AzH^2.

Pour se rendre compte de la formation et de la constitution probable de ces composés, le meilleur exemple à prendre est l'aniline, c'est en effet le cas le plus simple.

Un sel d'aniline quelconque, soumis en solution alcoolique à l'action de l'acide nitreux, perd trois équivalents d'hydrogène par molécule : sur ces trois H, deux proviennent de l'amidogène et le troisième est enlevé au résidu benzinique. Cet hydrogène se combinant à l'oxygène de l'acide nitreux donne de l'eau et

est remplacé dans la molécule du sel d'aniline modifié par l'azote de l'acide azoteux.

Prenons comme exemple de ce genre d'action le chlorhydrate d'aniline. La réaction serait la suivante :

$$2[C^{12}H^5,AzH^2,HCl] + 2(AzO^3,HO) = 4\,H^2O^2 + 2\,[C^{12}H^4,Az^2,HCl],$$

qu'on pourrait écrire :

$$2[C^{12}H^5,Az^2,Cl].$$

En formules atomiques on écrirait :

$$\underbrace{C^6H^5,AzH^2,HCl}_{\text{Chlorhydrate d'aniline.}} + \underbrace{AzO^2H}_{\text{Acide azoteux.}} = 2\,H^2O + \underbrace{C^6H^5 - Az = AzCl.}_{\text{Chlorure de diazobenzol.}}$$

Autre exemple :

$$\text{At...}\ C^6H^5.AzH^2,AzO^3H + AzO^2H = 2\,H^2O + \underbrace{C^6H^5 - Az = Az - AzO^3.}_{\text{Azotate de diazobenzol.}}$$

La considération de ces formules indique que 3 H dans l'aniline sont remplacés par Az ; cet Az échange deux valences avec l'azote du résidu de l'aniline et la troisième valence exige la combinaison du composé formé soit avec le chlore, le brome, ou un composé monovalent quelconque. Ces formules rendent évident que tout composé diazoïque ne peut exister à l'état libre.

On a écrit l'azotate de diazobenzol et les sels de diazobenzol de deux façons. L'azotate de diazobenzol peut être écrit :

$$C^6H^5 - Az = Az - AzO^3 \quad \text{ou} \quad C^6\overline{H^4 - Az = Az}.AzO^3H,$$

de même le bromure :

$$C^6H^5 - Az = Az - Br \quad \text{ou} \quad C^6\overline{H^4 - Az = Az}.HBr.$$

Entre ces deux espèces de formules, Kekulé a été conduit à proposer les premières, en se fondant sur l'action exercée par l'éther méthyliodhydrique sur le bromure de diazobenzol. Ces deux corps réagissent en donnant de l'iodure de phényle, du bromure de méthyle et de l'azote libre :

$$C^6H^5 - Az = Az - Br + CH^3I = C^6H^5I + CH^3Br + Az^2.$$

De plus, les sels de diazobenzol donnent par combinaison avec les amines des composés diazoamidés :

$$\text{Éq...}\ \underbrace{C^{12}H^5,Az^2Br}_{\text{Bromure de diazobenzol.}} + \underbrace{2\,C^{12}H^7Az}_{\text{Aniline.}} = C^{12}H^5Az^2,AzH,C^{12}H^5 + C^{12}H^7Az,HBr.$$

En formules atomiques on écrirait, soit :

$$C^6\overline{H^4,AzAz},HBr + 2(C^6H^5,AzH^2) = C^6H^4\begin{cases}AzAz - AzH(C^6H^5)\\H\end{cases} + C^6H^5,H^2Az,HBr,$$

ou :

$$C^6H^5 - Az = Az - Br + [AzH^2(C^6H^5)]^2$$
$$= C^6H^5,AzH^2,HBr + C^6H^5 - Az = Az - AzH,C^6H^5.$$

La formule atomique donnée aux composés diazoïques, R′ — Az = Az, *implique que ces corps ne peuvent exister à l'état libre.* P. Griess, en effet, en décomposant le diazobenzol oxypotassique par l'acide acétique, a obtenu une huile instable qu'il n'a pu déshydrater :

$$C^6H^5 - Az = Az - OK + C^2H^4O^2 = C^2H^3KO^2 + C^6H^5 - Az = Az - OH.$$

Il existe cependant des anhydrides diazoïques, dérivant de composés plus complexes que le diazobenzol ; mais ils ne se forment que quand un hydrate analogue à l'hydrate $C^6H^5 - Az = Az - OH$, peut former de l'eau avec l'hydrogène d'un second groupement substitué.

Wurtz indique comme exemple de ce genre de composé l'anhydride diazophénylsulfonique :

$$C^6H^4\begin{cases}Az\\SO^3\end{cases}Az,$$

dérivant de l'acide diazophénylsulfonique $C^6H^4\begin{cases}Az = Az - OH\\SO^3H\end{cases}$

$$C^6H^4\begin{cases}Az = Az - OH\\SO^3H\end{cases} = H^2O + C^6H^4\begin{cases}Az\\SO^3\end{cases}Az.$$

L'anhydride du diazophénol nitré constitue un second exemple.

Soit l'amidophénol nitré :

$$C^6H^3(AzO^2)\begin{cases}AzH^2\\OH.\end{cases}$$

On passe facilement de l'hydrate de diazophénol nitré (inconnu) à l'anhydride.

Le premier composé serait :

$$C^6H^3(AzO^2)\begin{cases}Az = Az,OH\\OH,\end{cases}$$

et l'anhydride :

$$C^6H^5(AzO^2)\begin{cases}Az\\O\end{cases}Az.$$

Action de l'acide nitreux sur une base amidée. — On peut supposer, d'une façon générale, que la première action de l'acide nitreux sur une base

amidée, tant que cette base amidée est en excès, conduit à un dérivé amido-diazoïque :

$$\begin{matrix} C^6H^5,AzH^2 \\ C^6H^5,AzH^2 \end{matrix} + AzO^{1,5} = 1,5\,H^2O + \begin{matrix} C^6H^5,Az \\ C^6H^5,AzH \end{matrix} \gg Az,$$

et par action d'une nouvelle quantité d'acide nitreux on aurait :

$$\begin{matrix} C^6H^5,Az \\ C^6H^5,AzH \end{matrix} \gg Az + AzO^{1,5} = 1,5\,H^2O + \begin{matrix} C^6H^4,Az = Az \\ C^6H^4,Az = Az. \end{matrix}$$

Le dérivé diazoïque ainsi obtenu, en s'unissant à un acide, peut reconstituer le groupe C^6H^5 au moyen de l'hydrogène basique de l'acide.

ORIGINE DES COMBINAISONS DIAZOIQUES.

Il importe de remarquer qu'aucun composé amidé de la série grasse n'a donné de composé diazoïque.

Les combinaisons diazoïques dérivent des amines.

On aura donc : 1° diazoïques dérivant des amines aromatiques simples ;

2° Diazoïques dérivant des amines aromatiques complexes, soit des amines substituées quelconques, ou plus exactement des composés aromatiques amidés complexes.

Ces deux divisions constituent les groupes amidés suivants, d'après Wurtz :

I. *Amines aromatiques proprement dites.* — Les amines qui, d'après les formules précédentes, ont donné des composés diazoïques, sont des amines primaires.

Certaines amines secondaires, renfermant un groupe alcoolique, comme l'éthylaniline, peuvent cependant donner une combinaison diazoïque en fournissant de l'alcool.

Les diamines peuvent fournir des diazoïques :

$$2\left[R \left\langle \begin{matrix} AzH^2 \\ AzH^2 \end{matrix} \right.\right] + Az^2O^3 = 3\,H^2O + 2\left[R \left\langle \begin{matrix} Az \\ AzH \end{matrix} \right\rangle Az\right].$$

R peut être un résidu de carbure aromatique simple ou substitué, tels que, en atomes :

$$C^6H^4 \text{ et } C^6H^3(AzO^2).$$

Si les deux groupes AzH^2 se modifiaient semblablement, on aurait :

$$R \left\langle \begin{matrix} Az = AzR' \\ Az = AzR' \end{matrix} \right. \text{ composé tétrazoïque.}$$

La benzidine,

$$\begin{array}{l} C^6H^4 - AzH^2 \\ | \\ C^6H^4 - AzH^2, \end{array}$$

donne, par action de l'acide nitreux, un composé de la forme

$$\underbrace{\begin{array}{l} C^6H^4 - Az = AzR \\ | \\ C^6H^4 - Az = AzR. \end{array}}_{\text{Composé tétrazodiphénylique.}}$$

Les amines primaires modifiées par substitution du chlore, du peroxyde d'azote, etc., à un ou plusieurs atomes d'hydrogène du radical aromatique, se conduisent de même.

II. 1° *Acides amidés.* — Ils donnent des composés diazoïques de la formule générale :

$$R''\begin{cases} Az = Az,R \\ CO,OH. \end{cases}$$

R étant un résidu monovalent, l'hydrate et l'anhydride seront :

$$R''\begin{cases} Az = Az - OH \\ CO,OH \end{cases} \quad \text{et} \quad R''\begin{cases} Az = Az \\ CO,O. \end{cases}$$

2° *Acides amidosulfoniques.* — Leurs dérivés diazoïques sont :

$$R''\begin{cases} AzH^2 \\ SO^3H, \end{cases}$$

dont les anhydrides sont :

$$R''\begin{cases} Az = Az. \\ SO^3 \end{cases}$$

Il existe plusieurs isomères.

3° *Phénols amidés.* — L'amidophénol

$$\text{Éq...}\ C^{12}H^5(AzH^2)O^2,$$

$$\text{At...}\ C^6H^4\begin{cases} AzH^2 \\ OH, \end{cases}$$

donnera :

$$C^6H^4\begin{cases} Az = Az - OH \\ OH, \end{cases}$$

c'est-à-dire l'hydrate de diazophénol.

L'anhydride sera :

$$C^6H^4 \begin{cases} Az = Az. \\ O \end{cases}$$

Il est manifeste que les chloro-nitro-amido-phénols, etc., donneront des dérivés semblables à la complication près.

4° *Phénols acides amidés.* — Les combinaisons amidées des acides phénols, telles que l'acide amidosalicylique, donneront aussi des dérivés diazoïques. Ces dérivés perdent facilement de l'eau pour donner des anhydrides.

5° *Amido-nitriles.* — Un amido-nitrile étant :

$$R'' \begin{cases} AzH^2 \\ CAz, \end{cases}$$

donnera un composé diazoïque qui sera :

$$R'' \begin{cases} Az = Az - R \\ CAz. \end{cases}$$

R égale un résidu monovalent, résidu d'acide.

6° *Amido-quinones.* — Soit :

$$R'AzH^2;$$

on aura :

$$R'Az = Az - R.$$

7° *Composés amidoazoïques.* — Les composés amidoazoïques, renfermant un groupe amidogène, peuvent être transformés par l'acide nitreux en composés diazoïques de la forme suivante :

$$\begin{array}{l} Az - R \\ \| \\ Az - R'' - Az = Az -. \end{array}$$

L'acide nitreux doit être en excès.

Prenons comme exemple l'amidoazobenzol ; il donnera de l'hydrate de diazobenzol :

$$\underbrace{\begin{array}{l} Az - C^6H^5 \\ \| \\ Az - C^6H^4 - AzH^2 \end{array}}_{\text{Amidoazobenzol.}} \qquad \underbrace{\begin{array}{l} Az - C^6H^5 \\ \| \\ Az - C^6H^4 - Az = Az,OH. \end{array}}_{\text{Hydrate de diazobenzol.}}$$

Cet hydrate, en présence d'un phénate alcalin, donne un composé deux fois azoïque ou tétrazoïque :

$$\begin{matrix} Az - C^6H^5 \\ \| \\ Az - C^6H^4 - Az = Az,OH \end{matrix} + \underbrace{R,OH}_{\text{Phénol.}} = H^2O + C^6H^4 \begin{matrix} \diagup Az = Az - C^6H^5 \\ \diagdown Az = Az - (R - H)OH. \end{matrix}$$

PRÉPARATION DES COMPOSÉS DIAZOIQUES.

1° *Action de l'acide azoteux sur un composé amidé.* — Quand on veut préparer un composé diazoïque au moyen de l'acide nitreux, on opère soit sur un sel de composé amidé, qui est alors en solution aqueuse, soit sur un composé amidé, qui est alors en solution éthérée ou alcoolique.

Pendant la réaction on a soin de refroidir, les composés diazoïques étant très instables.

Si l'on fait réagir l'acide nitreux sur un sel d'amine en solution acide, il se forme un composé diazoïque proprement dit ; c'est ainsi que le nitrate d'aniline donne du nitrate de diazobenzol.

Dans le cas des amines en solution alcoolique, il se forme d'abord un composé diazoamidé qui, par action prolongée de l'acide nitreux, se transforme finalement en azotate d'un composé diazoïque.

Un exemple de ce mode d'action est l'effet produit sur une solution alcoolique d'aniline. Elle donne d'abord du diazoamidobenzol, puis du nitrate de diazobenzol.

L'acide nitreux est obtenu : 1° en faisant tomber goutte à goutte, par un entonnoir à robinet, de l'acide azotique de 1,3 à 1,35 sur de l'amidon ou sur de l'anhydride arsénieux finement pulvérisé. On chauffe légèrement le ballon qui contient l'une ou l'autre de ces substances. Le courant d'anhydride azoteux est régulier ;

2° En mettant un excès d'acide azotique en présence d'un excès de nitrite de soude ;

3° Au moyen des éthers nitreux qu'on peut substituer à l'acide nitreux. On dissout à cet effet, dans 8 parties d'éther, 2 parties d'un composé amidé et 1 partie d'éther nitreux. On abandonne à l'évaporation dans un endroit chaud.

Il est facile de prévoir comment on doit opérer quand on a recours à un autre mode de préparation (voy. Lunge, *Bull. chimique*, t. XXXII, p. 134 ; V. Meyer et Ambühl, *Deut. chem. Gesell.*, 1875, p. 1074).

2° *Action du chlorure ou du bromure de nitrosyle sur une amine en solution acide.* — Les vapeurs de ce chlorure donnent, dans une solution acide de chlorydrate d'aniline, du chlorure de diazobenzol.

Le chlorure de nitrosyle se prépare facilement avec les cristaux des chambres de plomb et le chlorure de sodium (Giraud et Pabst).

Le bromure de nitrosyle résulte de l'action du brome sur le bioxyde d'azote (L. de Koninck).

3° *Oxydation des hydrazines.* — On oxyde avec l'oxyde jaune de mercure ou le bichromate de potasse (E. Fischer, *Ber. d. deut. chem. Gesell.*, 1877, p. 1336).

4° *Action des amines sur les diazoïques.* — Les amines et les diazoïques donnent des diazoamidés. Ainsi le chlorure de diazobenzol et l'aniline donnent du diazoamidobenzol : $C^6H^5 - Az = Az.AzH(C^6H^5)$.

5° *Action de l'acide azoteux sur les diazoamidés.* — Par action prolongée de l'acide azoteux, les diazoamidés peuvent se convertir en composés diazoïques. Le brome, en solution éthérée, agit de même.

PROPRIÉTÉS DES COMPOSÉS DIAZOÏQUES.

Les principales propriétés des composés diazoïques sont les suivantes :

1° Les composés diazoïques ne paraissent pas exister et, d'après la théorie atomique, ne peuvent exister à l'état libre, mais seulement à l'état de sel.

Les sels sont des chlorures, bromures, etc., ou renferment une molécule d'acide monobasique ; cependant le *sulfate de diazobenzol* est :

Éq... $C^{12}H^4Az^2,H^2S^2O^8$.
At... $C^6H^5Az^2,SO^4H$.

On peut avoir, dans des sels de cette constitution, l'hydrogène acide remplacé par un métal, tel est le *sulfite potassique de diazobenzol :*

Éq... $C^{12}H^4Az^2,S^2HKO^6$.
At... $C^6H^5Az^2,SO^3K$.

2° Les sels des diazoïques sont très instables. En présence d'alcool ou d'eau ils se décomposent assez fréquemment à une température inférieure à 100 degrés. Secs, ils font souvent explosion sous l'influence d'une chaleur faible.

3° Ces corps se conduisent comme des bases faibles ; mais ils peuvent aussi se combiner aux alcalis.

4° L'eau, à l'ébullition, les décompose en azote et en phénol :

At... $C^6H^4Az^2,AzO^3H + H^2O = C^6H^6O + Az^2 + AzO^3H,$

ou mieux : $C^6H^5Az^2 - AzO^3 + H^2O = \underbrace{C^6H^6O}_{\text{Phénol.}} + Az^2 + AzO^3H.$

$$\underbrace{C^6H^4IAzI}_{\text{Iodure de diazobenzol iodé.}} + H^2O = \underbrace{C^6H^5IO}_{\text{Phénol iodé.}} + Az^2 + HI.$$

5° Quand on chauffe les azotates de certains azoïques, soit le nitrate de diazobenzol, avec de l'acide sulfurique dilué, on constate que la réaction est celle que produirait l'acide sulfurique et l'eau s'ils agissaient séparément.

Dans le cas spécial du nitrate de diazobenzol, on aura un sulfate du diazoïque et un phénol qui, par action secondaire de l'acide azotique, peut être transformé en phénol nitré.

6° Avec les diazoïques, l'alcool donne un carbure, un aldéhyde, et l'acide du sel de diazoïque devient libre.

$$\text{At}\ldots\ C^6H^5Az^2,HSO^4 + \underbrace{C^2H^6O}_{\text{Alcool.}} = C^6H^6 + \underbrace{C^2H^4O}_{\text{Aldéhyde.}} + SH^2O^4.$$

7° La chaleur décompose les chloroplatinates des diazoïques en donnant un carbure chloré. Avec les diazoïques monochlorés, on obtient le carbure bichloré; avec les diazoïques bromés, on obtient un carbure chlorobromé, etc.

8° Les solutions alcalines aqueuses, potasse, soude ou ammoniaque, donnent des produits complexes. Dans le cas du diazobenzol, on trouve parmi ces produits du diazoamidobenzol.

9° Ces composés, en tant que composés incomplets, peuvent fixer non seulement de l'hydrogène, mais du brome. Ainsi, le bromure de diazobenzol donne du bibromure de bromure de diazobenzol, éq. $C^{12}H^5Az^2Br.Br^2$.

De même, le bromure de diazochlorobenzol donne un perbromure de diazochlorobenzol :

$$C^{12}H^4Cl,Az^2,Br + Br^2 = C^{12}H^4ClAz^2,Br,Br^2.$$

Ce composé et les analogues, chauffés soit seuls, soit avec la chaux, soit en solution alcoolique, donnent des benzines substituées. Traité par l'ammoniaque aqueuse, le perbromure de diazobenzol donne la diazobenzolimide $C^{12}H^5Az^3$.

Les atomistes donnent à ce corps la formule de constitution :

$$C^6H^5 - Az\left\langle\begin{matrix} Az \\ \| \\ Az. \end{matrix}\right.$$

L'hydrogène naissant transforme ce corps en aniline :

$$\text{Éq}\ldots\ C^{12}H^5Az^3 + H^2 = C^{12}H^7Az + Az^2.$$

$$\text{At}\ldots\ C^6H^5 - Az\left\langle\begin{matrix} Az \\ \| \\ Az \end{matrix}\right. + H^2 = C^6H^5,H^2Az + Az^2.$$

Traité par l'acide chlorhydrique concentré au réfrigérant ascendant, il donne un mélange de chlorhydrate d'o- et de p-chloraniline.

Un dérivé du diazobenzolimide, l'imide-acide métadiazobenzoïque,

$$\text{At}\ldots\ C^6H^4\left\langle\begin{matrix} COOH \\ Az^3, \end{matrix}\right.$$

donne, avec l'acide chlorhydrique, deux acides chloramidobenzoïques: l'un, fusible à 212 degrés; l'autre, à 186 degrés (P. Griess, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XIX, p. 313; *Bull. chim.*, t. XLVII, p. 973).

Le diazobenzolimide a été considéré par Griess comme de l'azophénylènediamine. La formule de constitution de ce corps serait alors :

$$\text{En éq...}\ \left.\begin{matrix}C^{12}H^4\\Az\\H\end{matrix}\right\} Az^2,\ \text{en at...}\ \left.\begin{matrix}C^6H^{4''}\\Az'''\\H\end{matrix}\right\} Az^2\ \text{ou}\ \begin{matrix}Az\\|\\C^6H^{4''}\ Az'''.\\|\\Az\diagdown H\end{matrix}$$

10° L'hydrogène sulfuré peut donner des sulfophénols.

11° L'acide iodhydrique donne, avec les corps de cette classe, des benzines iodées.

12° Les éthers iodhydriques échangent leur iode pour l'halogène combiné au diazobenzol. Il en résulte la réaction suivante :

$$\text{Éq...}\ C^{12}H^5Az^2Br + C^4H^5I = C^{12}H^5I + C^4H^5Br + Az^2.$$

Cet ensemble de réactions s'applique aux composés diazoïques substitués, tels que les diazonitrobenzols, les chlorodiazonitrobenzols, etc.

13° *Action des chlorures diazoïques sur les sels cuivreux. Réaction de Sandmeyer.* — L'acétylure cuivreux et le chlorure de diazobenzol ont donné de la chlorobenzine bouillant à 130 degrés ; le chlorure cuivreux, en dissolution chlorhydrique, agit de même sur le chlorure de diazobenzol en solution aqueuse (Traugott Sandmeyer, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XVII, p. 1633 ; *Bull. chim.*, t. XLIV, p. 627).

Cette réaction est explicable ; mais l'explication de la réaction de Sandmeyer, entre les chlorures diazoïques et les sels cuivreux, repose sur une hypothèse : l'existence de combinaisons instables entre le chlorure diazoïque et le chlorure cuivreux. Il y avait donc lieu de vérifier la valeur de cette hypothèse. Deux de ces composés instables ont été isolés.

Quand on verse, avec précaution, une solution de bromure de diazo-β-naphtaline dans une solution bromhydrique de bromure cuivreux, on voit se déposer un précipité rouge de feu, ayant pour composition :

$$\text{At...}\ C^{10}H^7Az,AzBr,Cu^2Br^2.$$

Si, au contraire, on verse le bromure cuivreux dans le bromure diazoïque, on a un précipité noir et un dégagement d'azote.

Le chlorure cuivreux et le chlorure du diazoïque se conduisent de même ; mais le composé obtenu :

$$\text{At...}\ C^{10}H^7Az,AzCl,Cu^2Cl^2,$$

est un précipité jaune clair, plus instable que le composé bromé (Lellmann et A. Remy, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XIX, p. 810 ; *Bull. chim.*, t. XLVII, p. 261).

Les composés diazoïques, ou plus exactement quelques composés diazoïques et diazo-amidiques, présentent des réactions spéciales, quant à leur stabilité vis-à-vis de l'eau et de l'alcool, quant à l'action de l'anhydride acétique et même des hydracides. Ces réactions ont été étudiées et indiquées par O. Wallach (*Ann. der Chem. u. Phar.*, t. XXXV, p. 233 à 255; *Bull. chim.*, t. XLVII, p. 607).

Cet ensemble de réactions établit que les composés diazoïques sont, comme constitution, comparables aux amines aromatiques. On peut considérer les diazoïques comme des amines dans lesquelles un groupement H^2Az,HR est remplacé par le groupe diazoïque $Az \Longrightarrow AzR$. Dans le groupement H^2Az,HR, il faut remarquer que HR représente l'acide combiné à l'amine, et dans $Az = AzR$, on représente par R soit un groupement d'acide, soit un halogène. Ceci permet de rapprocher les diazoïques des sels véritables, bien qu'ils puissent échanger soit ce radical d'acide, soit le chlore ou le brome par des groupes oxymétalliques; telle est la combinaison de la potasse et du diazobenzol, éq. $C^{12}H^5Az : AzO^2K$. Le groupement $C^{12}H^5Az^2$ peut se combiner aussi à un résidu amidé, phénolique, etc.

Les composés diazoïques anhydres, dérivant d'acides amidés, ont des propriétés basiques peu marquées.

Les anhydrides des diazophénols nitrés sont indifférents.

La constitution qui vient d'être attribuée aux dérivés diazoïques permet facilement de prévoir qu'on pourra, sans difficulté, remplacer le composé combiné au diazoïque par un autre : soit par un corps simple doué de propriétés analogues, soit par un résidu d'acides, d'amines, de phénols, etc. C'est là une hypothèse générale; mais il faut examiner spécialement l'action des composés suivants sur les diazoïques.

Action des amines. — L'amine agissant sur le composé diazoïque sera ou une amine de la série grasse, ou une amine aromatique. Une amine grasse donnera un produit comparable au diazobenzoléthylamide, éq. $C^{12}H^5Az^2,AzH,C^4H^5$ (voy. *Alcalis artificiels*, p. 1387). Avec une amine aromatique primaire on obtiendra des dérivés diazoamidés, transformables en dérivés azoïques. Cette transformation s'effectue toutes les fois que la position para est libre dans l'amine primaire.

Avec une amine grasse secondaire, la réaction est la même qu'avec une amine grasse primaire, si ce n'est que le produit de la réaction est :

$$At\ldots\ C^6H^5Az^2,AzRR'.$$

Avec une amine grasse tertiaire, on ne constate point ces réactions.

Avec les amines aromatiques tertiaires, il se forme directement des composés amidoazoïques.

Les diamines réagissent d'une façon analogue. Il en est de même des dérivés diamidés des carbures aromatiques. Il se forme directement un dérivé diamidoazoïque (Otto Witt).

Cette réaction, d'après Otto Witt, est générale, mais ne se produit qu'avec les dérivés méta-diamidés.

Action des dérivés nitrogénés de la série grasse. — Les dérivés diazoïques agissent sur le nitrométhane, le nitroéthane, conformément à l'équation suivante :

$$\text{Éq...}\ \underbrace{C^4H^4K,AzO^4}_{\text{Nitroéthane potassé.}} + \underbrace{C^{12}H^5,Az^2,AzO^6}_{\text{Azotate de diazobenzol.}} = C^{12}H^5Az^2,C^4H^4,AzO^4 + KAzO^6.$$

Action des phénols. — Un résidu phénolique se substitue au corps simple ou au composé monovalent combiné au diazoïque.

Prenons le nitrate de diazobenzol et le phénol comme exemple, on a :

$$\text{Éq...}\ \underbrace{C^{12}H^5Az^2,AzO^6}_{\text{Nitrate de diazobenzol.}} + \underbrace{C^{12}H^6O^2}_{\text{Phénol.}} = \underbrace{C^{12}H^5Az^2,C^{12}H^5O}_{\text{Diazooxyphénol.}} + AzO^6H.$$

En formule atomique on peut représenter le diazooxyphénol par :

$$C^6H^5 - Az = Az - OC^6H^5,$$

qui se convertit en azooxyphénol :

$$C^6H^5 - Az = Az - C^6H^4 - OH.$$

On peut remplacer, dans cette réaction, le phénol par le phénol potassé. Cette réaction ne se produit pas quand on fait réagir le diazobenzol sur l'anisol et des corps analogues. Ceci tient à ce que, dans les composés comme dans l'anisol, l'hydrogène phénolique étant déjà remplacé par un groupe alcoolique, cette combinaison ne peut se faire.

Dans ces différentes réactions, il y a simplement substitution d'un composé à un radical monovalent, et, en fait, la molécule reste la même.

Réactions donnant des produits de décomposition des diazoïques. — Parmi les réactions indiquées ci-dessus, certaines représentent la formation de produits qui sont des produits diazoïques différents des diazoïques primitifs ; d'autres, au contraire, engendrent des corps qui ne sont plus des azoïques : la soudure double des deux Az ne pouvant y être supposée. Ces dernières réactions déterminent donc des décompositions profondes. Nous allons les réunir ci-dessous.

Dans toutes ces réactions, les deux azotes entre lesquels on a supposé une double soudure $Az = Az$ sont mis en liberté.

Cet effet est produit :

1° Quand on fait bouillir un sel de diazoïque avec de l'eau.

Exemple :

$$C^{12}H^5Az^2Cl + H^2O^2 = HCl + Az^2 + C^{12}H^6O^2.$$

$$\underbrace{C^{14}H^4Az^2O^4}_{\text{Anhydride diazobenzoïque.}} + H^2O^2 = Az^2 + \underbrace{C^{14}H^6O^6}_{\text{Acide salicylique.}}.$$

$$\underbrace{C^{12}H^4BrAz^2,Cl}_{\text{Chlorure de diazobenzol bromé.}} + H^2O^2 = HCl + Az^2 + \underbrace{C^{12}H^5BrO^2}_{\text{Phénol bromé.}}.$$

Les composés de substitution chlorée et iodée se conduisent de même, mais les composés nitrogénés ne donnent point les nitrophénols correspondants.

2° La même réaction tend à se produire sous l'influence des acides sulfurique et azotique en donnant des acides sulfoconjugués ou des produits nitrés.

3° Par ébullition d'un sel diazoïque avec l'alcool, l'alcool se transforme en aldéhyde.

La réaction générale est la suivante :

$$C^{12}H^5Az^2,HS^2O^8 + C^4H^6O^2 = Az^2 + S^2H^2O^8 + \underbrace{C^{12}H^6}_{\text{Carbure.}} + \underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{Aldéhyde.}}$$

Avec les nitrates, il se formerait des produits secondaires.

4° L'acide fluorhydrique et les hydracides, mais surtout l'acide iodhydrique concentré, mettent l'azote en liberté en même temps qu'il se forme un carbure dans lequel de l'hydrogène est remplacé par l'halogène :

$$C^{12}H^5Az^2,HS^2O^8 + HI = Az^2 + \underbrace{C^{12}H^5I}_{\text{Benzine iodée.}} + S^2H^2O^8.$$

L'action exercée sur les sels des diazophénols est la même :

$$\underbrace{C^{12}H^5Az^2O^2,HS^2O^8}_{\text{Sulfate de diazophénol.}} + HI = Az^2 + \underbrace{C^{12}H^5IO^2}_{\text{Iodophénol.}} + S^2H^2O^8.$$

5° Les composés diazoïques des phénols nitrés se conduiraient de même.

6° Les éthers iodhydriques se conduisent comme l'acide iodhydrique :

$$\underbrace{C^{12}H^5Az^2,Cl}_{\text{Chlorure de diazobenzol.}} + C^4H^5I = Az^2 + C^{12}H^5I + C^4H^5Cl.$$

7° Les chloroplatinates des composés diazoïques donnent, par distillation sèche, des produits de substitution chlorés ; soit le chloroplatinate de diazobenzol, sous l'influence de la chaleur, il donnera :

$$\underbrace{(C^{12}H^5Az^2,Cl)^2PtCl^4}_{\text{Chloroplatinate de diazobenzol.}} = 2Az^2 + 2\underbrace{C^{12}H^5Cl}_{\text{Benzine chlorée.}} + \underbrace{PtCl^2}_{\text{Chlorure platineux.}} + Cl^2.$$

8° Quand on chauffe les dérivés diazoïques avec l'acide sulfureux en solution alcoolique, on obtient des acides sulfoconjugués, en même temps que tout l'azote devient libre.

C'est ainsi que l'acide diazo-ortho-oxybenzoïque donne de l'azote et de l'acide sulfobenzoïque (Müller et Wiesinger).

COMPOSÉS DIAZOAMIDÉS.

L'étude de ces composés est due à P. Griess.

On sait qu'ils prennent naissance par l'action de l'acide azoteux sur les composés amidés LIBRES, en solution alcoolique. Ils résultent encore de l'action des composés diazoïques sur les composés amidés.

Le premier représentant de cette série, découvert par Griess, est un acide qu'il a nommé acide diazobenzamidobenzoïque. Cet acide diazobenzamidobenzoïque se forme en traitant par l'acide azoteux une solution alcoolique froide d'acide amidobenzoïque ; c'est une combinaison d'acide diazobenzoïque et d'acide amidobenzoïque.

Les acides diazobenzolamidobenzoïque et diazobenzoïque-amidobenzol sont identiques (P. Griess).

Propriétés. — Les propriétés fondamentales des composés diazoamidés peuvent se résumer dans la phrase suivante : les composés diazoamidés sont des combinaisons qui, dans un grand nombre de cas, se dissocient en leurs éléments constituants, ces éléments se modifiant simultanément sous l'influence des agents qui ont déterminé la décomposition.

Cette notion générale demande des développements :

1° Par l'acide nitreux, on a un mélange du dérivé diazoïque qui a engendré le diazoamidé et du dérivé diazoïque du composé amidé, soit :

$$\text{At...}\ C^6H^5 - Az = Az - AzH - R + AzO^2H + 2\,HCl$$
$$= C^6H^5 - Az = Az - Cl + R - Az = AzCl + 2\,H^2O.$$

2° L'acide chlorhydrique à chaud donne un phénol et du chlorhydrate d'aniline dans le cas d'un diazoamidé ; mais avec un acide diazoamidé, il donne un acide aromatique chloré, et le chlorhydrate d'un acide amido-aromatique.

3° L'acide iodhydrique réagit d'une façon analogue.

4° Une amine aromatique ou un phénol alcalin déplacent le groupe amidé et s'y substituent (R. Nietzki, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, 1877, p. 664).

5° Par action d'un alcali, d'un sel d'aniline, ou spontanément sous l'influence du temps, les composés diazoamidés se transforment en composés amidoazoïques.

Cette transformation ne paraît s'effectuer que dans le cas où le groupement AzH^2 peut remplacer un H dans une position para.

AzH étant supposé dans la position 1, passe à la position 4 où il trouve un C — H qui devient C — AzH^2.

Si dans la position 4 on avait C — R, soit C — CH^3, la transposition ne pourrait s'effectuer (Hofmann et Geyger, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, 1872, p. 475);

6° L'oxychlorure de carbone agit sur le diazoamidobenzol-parabromé en formant une urée de la formule :

$$\text{At... CO}\begin{cases}\text{Az}\begin{cases}C^6H^4Br\\ Az^2 - C^6H^5\end{cases}\\ \text{Az}\begin{cases}Az^2 - C^6H^5\\ C^6H^4Br,\end{cases}\end{cases}$$

que l'eau décompose en phénol et carbanilide bibromé, at. $CO(AzH.C^6H^4Br)^2$ (M. A. Sarauw, *Bull. chimiq.*, t. XXXVII, p. 413).

REMARQUES SUR LA CONSTITUTION DES DIAZOAMIDÉS.

On sait que l'atome d'hydrogène du groupe Az^2.AzH, renfermé dans les combinaisons diazoamidées, peut être facilement remplacé par un radical alcoolique ou phénolique ; mais on peut obtenir des combinaisons de même formule élémentaire, ces combinaisons étant identiques ou simplement isomères.

Or, l'identité de la combinaison asymétrique obtenue par action de la m-nitraniline diazotée sur la p-nitraniline, et de celle qui résulte de l'action de la p-nitraniline sur la nitraniline ne peut s'expliquer que par le passage du groupe Az^2 à la place occupée par le groupe AzH dans l'une ou l'autre des méthodes de préparation. L'étude théorique des dérivés éthyliques permet de faire l'hypothèse très vraisemblable que la transposition du groupe Az^2 s'effectue de telle manière que ce groupe se trouve transporté en position para dans l'autre noyau.

En effet, le dérivé éthylique, fusible à 174-175 degrés, obtenu par action de la m-nitraniline diazotée sur l'éthyl-p-nitraniline, est isomère et non identique au dérivé éthylique, fusible à 148 degrés, obtenu par éthylation directe de la combinaison asymétrique.

Le dérivé fusible à 174-175 degrés est, d'après ses caractères, une véritable combinaison diazo-amidée ; sa formule doit être :

$$\overset{AzO^2}{\langle\quad\rangle} Az^2, Az(C^2H^5) \langle\quad\rangle AzO^2,$$

c'est-à-dire celle du dérivé éthylique de la combinaison inconnue :

$$\overset{AzO^2}{\langle\quad\rangle} Az, AzH \langle\quad\rangle AzO^2.$$

La combinaison asymétrique, fusible à 211 degrés (dérivé éthylique fusible à 148 degrés), sera représentée par la formule suivante :

$$\overset{AzO^2}{\langle\quad\rangle} AzH,Az^2 \langle\quad\rangle AzO^2,$$

d'où il résulte que, lorsqu'on diazote la m-nitraniline pour la combiner à la p-nitraniline, le groupe Az^2 passe dans le côté de la molécule qui renferme la p-nitraniline. Quant aux différentes phases supposées dans les réactions, voyez les idées émises par V. Meyer (*Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XIV, p. 2447 ; R. Meldola et F.-W. Streatfield, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XIX, p. 3239-3254 ; *Bull. chim.*, t. XLVIII, p. 182).

Cette même question a été étudiée par O. Wallach, dans le cas des azoïques et des diazoïques. Il a cherché à préparer des dérivés diazoïques de la résorcine en faisant agir un corps diazoïque sur le dérivé azoïque, afin de déterminer si l'on obtient des produits différents en intervertissant l'ordre d'introduction des radicaux azoïques. Obtient-on, par exemple, un corps identique en faisant agir la diazonaphtaline sur l'azobenzol-résorcine ou le diazobenzol sur l'azonaphtaline résorcine ? Et pour faciliter la nomenclature de ces combinaisons complexes, O. Wallach propose de placer en dernier lieu le nom du radical azoïque, finalement entré en réaction. Au cours de ses recherches, il a constaté que lorsqu'on fait agir le chlorure de diazobenzol sur l'azotoluolrésorcine, on obtient le même produit que quand on fait agir le chlorure de paradiazotoluène sur l'azobenzol-résorcine. De même, lorsqu'on fait agir le chlorure de diazobenzol sur une solution alcaline de diazonaphtaline-résorcine, on obtient un corps identique à celui formé en faisant agir la diazonaphtaline sur l'azobenzol-résorcine.

On doit à Th. Zincke et à Lawson (*Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XX, p. 1176 ; *Bull. chim.*, t. XLVIII, p. 567) les remarques suivantes : l'o-amido-azotoluène donne facilement des combinaisons diazoïques bien caractérisées ; le perbromure est, en particulier, remarquable par ses propriétés cristallographiques et l'imide par la facilité avec laquelle il se décompose en Az^2 et at. $C^7H^6Az^3C^7H^7$, mais c'est surtout le produit de réduction de ces dernières combinaisons diazoïques qui mérite l'attention. Ces combinaisons, en effet, ne fournissent pas par réduction une hydrazine comme on pourrait le supposer, mais un corps indifférent, en quelque sorte un diazohydrure :

$$\text{At...}\ C^7H^6\left\langle\begin{matrix}Az^2Cl\\ Az^2C^7H^7\end{matrix}\right. \text{ donne } C^7H^6\left\langle\begin{matrix}Az^2H\\ Az^2C^7H^7\end{matrix}\right.,$$

dont la formule de constitution serait pour Zincke et Lawson :

$$C^7H^6\left\langle\begin{matrix}Az^2,AzH\\ |\\ Az,AzC^7H^7\end{matrix}\right.,$$

plutôt que celle d'un diazohydrure :

$$C^7H^6\left\langle\begin{matrix}Az=AzH\\Az,AzC^7H^7.\end{matrix}\right.$$

Ces notions sont complétées par MM. Nœlting et F. Binder (*Bull. chim.*, t. XLIX, p. 74). Ces chimistes ont constaté que par réaction entre un sel diazoïque, at. R — Az = Az — Cl et une amine $R'AzH^2$, ou par réaction entre un autre sel diazoïque, at. R' — Az = Az — Cl et une amine $R.AzH^2$, on a :

$$R-Az=Az-Az\left\langle\begin{matrix}R'\\H\end{matrix}\right. \quad \text{ou} \quad R'-Az=Az-Az\left\langle\begin{matrix}R\\H.\end{matrix}\right.$$

Ces formules, primitivement, n'ont point été établies, aussi Nœlting et Binder examinèrent la question et arrivèrent à ce résultat qu'on ne saurait donner de formule de constitution.

Avec le chlorure de diazobenzol et la paratoluidine, avec le chlorure de paradiazotoluène et l'aniline, on a des composés qui se comportent tantôt comme une diazobenzolparatoluidine :

$$C^6H^5-Az=Az-Az\left\langle\begin{matrix}C^7H^7\\H,\end{matrix}\right.$$

tantôt comme un paradiazotolylanilide :

$$C^7H^7-Az=Az\left\langle\begin{matrix}C^6H^5\\H,\end{matrix}\right.$$

et le plus souvent comme un mélange des deux.

Ces faits conduisirent les deux chimistes, ci-dessus nommés, à adopter la formule :

$$At\ldots\begin{matrix}C^6H^5\\C^7H^7\end{matrix}\Big\rangle Az^3H,$$

qui renferme les deux probabilités susdites. Ils admettent qu'ici se produit un cas de *tautomérie*.

Le détail des expériences et les réactions qui établissent les conclusions admises seront consultés avec fruit au *Bull. chim.*, t. XLIX. On peut aussi considérer non une amine primaire $R.AzH^2$, mais une amine secondaire R^2,AzH ou $RR'.AzH$ ou $R''.AzH$, agissant sur des diazoïques. Ce sujet a été peu étudié avant les recherches de Nœlting et de Binder. Ces chimistes constatèrent que le plus souvent il se forme des combinaisons diazoamidées, dont la constitution peut se déduire de leur synthèse et se confirme par leurs décompositions.

Parmi ces composés trouvent place : le *diazobenzol-méthylanilide :*

$$At\ldots\ C^6H^5,Az=Az-Az\left\langle\begin{matrix}C^6H^5\\CH^3,\end{matrix}\right.$$

et le *diazobenzol-pipéride :*

$$At\ldots\ C^6H^5,Az=Az-Az=C^5H^{10}.$$

PRODUITS D'ADDITION DES COMPOSÉS DIAZOÏQUES.

Vu la constitution de ces corps, on conçoit facilement l'existence de produits d'addition.

Théoriquement, il n'y a aucune raison de supposer tel produit d'addition plutôt que tel autre, les règles ordinaires des combinaisons étant respectées. Cependant on ne connaît pas, pour les diazoïques, de produits d'addition oxygénés comparables à l'azoxybenzol.

Avec le brome on a :

$$\text{At...}\quad \underbrace{\begin{array}{l} Br - Az - C^6H^5 \\ \quad\;\; | \\ Br - Az - Br \end{array}}_{\text{Perbromure de diazobenzol.}} \quad \text{ou} \quad \begin{array}{c} C^6H^5 - Az = Az - Br. \\ |\diagdown\diagup| \\ Br \quad Br \end{array}$$

Ce corps a été décrit par Griess (*Ann. der Chem. u. Phar.*, t. CXXXVII, p. 39).

Remarquons qu'on a décrit des composés analogues pour des tétrazoïques, tels que le tétrazodiphényle.

Ces perbromures sont peu stables ; deux atomes de brome les abandonnent facilement, soit par un lavage à l'éther, soit par action de l'acide sulfureux. Le brome est enlevé par action de l'ammoniaque. Cette dernière réaction transforme le perbromure de diazobenzol en diazobenzolimide :

$$\text{At...}\quad \begin{array}{l} C^6H^5 - Az - Az - Br \\ \qquad\quad | \qquad | \\ \qquad\;\; Br \quad Br \end{array} + AzH^3 = 3\,HBr + \underbrace{C^6H^5 - Az\begin{array}{l} \diagup Az \\ \;\; \| \\ \diagdown Az. \end{array}}_{\text{Diazobenzolimide.}}$$

(Voy. *Diazobenzolimide, Alcalis artificiels*, p. 487 ; Kekulé, *Lehrbuch*, t. III, p. 230 ; E. Fischer, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, 1875, p. 1010. Voy., pour les perbromures comparables au perbromure de diazobenzol, Griess et Martius, *Bull. chim.*, t. VI, p. 154 ; Griess, *Bull. chim.*, t. XIII, p. 168 ; E. Fischer, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, 1877, p. 1335.)

Les bisulfites alcalins réussissent à fixer deux atomes d'hydrogène sur les deux atomes d'azote ; on a alors des produits d'addition correspondant à l'hydrazobenzol (Strecker et Römer, *Bull. chim.*, t. XVI, p. 316 ; Fischer, *Bull. chim.*, t. XXIV, p. 564).

Suivant les proportions en réaction, on peut obtenir du *sulfite de diazobenzol-sodium*, at. C^6H^5,Az^2,SO^3Na, qui, traité par l'acide chlorhydrique, fournit la *phénylhydrazine*, SO^3Na étant remplacé par H, soit :

$$\begin{array}{l} H - Az - C^6H^5 \\ \qquad | \\ H - Az - SO^3Na \end{array} \quad \text{devenant} \quad \begin{array}{l} H - Az - C^6H^5 \\ \qquad | \\ H - Az - H, \end{array}$$

$$\text{ou} \quad \begin{array}{l} Az = H(C^6H^5) \\ | \\ AzH^2 \end{array} \quad \text{ou} \quad \underbrace{C^6H^5 - AzH - AzH^2.}_{\text{Phénylhydrazine}}$$

L'action de l'acide sulfureux libre a été étudiée par W. Königs (*Ber. der deut. chem. Gesell.*, 1877, p. 1531).

Tous ces faits rattachent les corps hydrodiazoïques aux hydrazines.

VI

AZYLINES ET INDULINES

La série des composés azotés complexes, composés plus ou moins condensés, n'est point représentée uniquement par les corps dont on vient de parler au paragraphe V. Parmi les composés polyazotés, on doit remarquer particulièrement les *azylines* et les *indulines*. Nous devons en quelques mots indiquer ici ce que sont ces deux séries de composés, car, en réalité, ils se rattachent aux azoïques.

AZYLINES.

Les composés, nommés *azylines*, sont constitués par une série de corps azotés basiques dans lesquels le groupe "Az — Az" quadrivalent remplace l'hydrogène du noyau benzénique.

La formule générale, en théorie atomique, est donc :

$$R^2Az - C^6H^3 = Az - Az = C^6H^3 - AzR^2,$$

R étant un radical quelconque (voy. *Encycl. chim.*, t. VIII, Chimie organique, *Alcalis organiques artificiels*, p. 480).

E. Nœlting (*Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XVIII, p. 1143; *Bull. chim.*, t. XLVI, p. 45) indique deux nouveaux modes de formation venant à l'appui de la formule de structure donnée à la tétraméthylazyline. Cette formule étant :

$$At\ldots\ \underset{(4)}{C^6H^4}Az(CH^3)^2\underset{(1)}{Az} = \underset{(1)}{Az}.C^6H^4.\underset{(4)}{Az}(CH^3)^2.$$

Les azylines et les chrysoïdines sont isomères.

INDULINES.

On a réuni, sous le nom d'*indulines*, toutes les matières qui résultent de l'action des corps azoïques sur l'aniline à température élevée, ou des bases aromatiques sur la benzine.

Primitivement, ce nom d'induline avait été appliqué à une substance dont la formule est $C^{36}H^{15}Az^3$, et qui est le *bleu d'azophényle*, d'Hofmann et Geyger.

Ce composé a été obtenu, sous forme de matière bleue, en chauffant un mélange de chlorhydrate d'aniline et de nitrite ou d'amidobenzol (Dale et Caro).

Indiqué par Martius et P. Griess, il fut étudié, en 1872, par Hofmann et Geyger.

La formation de cette substance est représentée par la formule suivante :

$$\text{Éq... } C^{12}H^7Az + C^{12}H^5Az,AzC^{12}H^4(AzH^2) = AzH^3 + C^{36}H^{15}Az^3.$$
$$\text{At... } C^6H^5,AzH^2 + C^6H^5,Az = AzC^6H^4\,(AzH^2) = AzH^3 + C^{18}H^{15}Az^3.$$

On fait agir le fer et l'acide chlorhydrique sur un mélange de nitrobenzine pure et d'aniline pure (M. Coupier).

Elle se forme encore, par action directe vers 210 degrés de la nitrobenzine sur le chlorhydrate d'aniline (MM. Wichelhaus et von Dechend) :

$$\underbrace{2C^{12}H^7Az}_{\text{Aniline.}} + \underbrace{C^{12}H^5,AzO^4}_{\text{Nitrobenzine.}} = 2H^2O^2 + \underbrace{C^{36}H^{15}Az^3}_{\text{Induline.}}.$$

L'azoxybenzol et le chlorhydrate d'aniline donnent, à 230 degrés, la même réaction.

Par perte d'ammoniaque, l'induline se transforme en triphénylène-diamine :

$$\underbrace{C^{36}H^{15}Az^3}_{\text{Induline.}} = AzH^3 + \underbrace{C^{36}H^{12}Az^2}_{\text{Triphénylène-diamine.}}.$$

L'induline est un produit de condensation de l'aniline et d'un dérivé azoïque de la benzine. La constitution de ce corps est inconnue. On suppose, vu la stabilité de cette substance, que la condensation ne se fait pas par les atomes d'azote.

En tous cas, l'induline est isomérique avec le phénylamidoazobenzol, matière colorante jaune.

Le nom d'induline a été appliqué à toute une classe de corps.

Les indulines sont des matières qui résultent de l'action des corps azoïques sur les sels d'aniline à température élevée, ou de l'action de la nitrobenzine sur les bases aromatiques, conformément à la réaction de Wichelhaus et de von Dechend.

Propriétés des indulines. — Les différentes indulines sont des matières colorantes bleues ou violettes, douées de propriétés analogues.

Elles sont insolubles dans l'eau, et solubles dans l'alcool ainsi que dans l'éther.

Les acides les salifient ; les sels, assez solubles dans l'alcool, sont peu solubles dans l'eau qui les décompose facilement.

Les réducteurs les transforment en leucobases, oxydables à l'air.

Ces composés sont stables. Ils résistent aux réactifs, à l'action de l'air et de la lumière.

Les sels solubles de ces bases donnent des solutions bleues ou violettes, qui donnent des teintes très solides.

VII

MATIÈRES ALBUMINOIDES

COMPOSITION ET CONSTITUTION.

Les matières albuminoïdes ou composés protéiques, sont des substances azotées qui se rattachent intimement aux amides.

Ces composés sont des amides complexes, conformément aux idées émises il y a déjà longtemps par M. Berthelot.

Les matières protéiques forment la base de l'organisme animal ; elles constituent les parties solides des éléments morphologiques et entrent à l'état soluble dans les liquides de l'organisme : le sang, la lymphe, etc.

Les végétaux renferment de même des matières albuminoïdes. On rencontre, en effet, dans les végétaux : de l'albumine, de la caséine, de la fibrine, ces corps se trouvant aussi bien dans les graines que dans le protoplasma.

La composition des différents albuminoïdes est à peu de chose près la même. Ils renferment, pour la plupart, 52 à 54 centièmes de carbone, 6 à 7 centièmes d'hydrogène, 15 à 16 centièmes d'azote, 22 à 23 centièmes d'oxygène. La chondrine et la chitine contiennent moitié moins d'azote que les autres albuminoïdes.

Malgré de nombreuses recherches, l'histoire de ces substances est restée fort obscure jusqu'à ces derniers temps.

En 1862, M. Berthelot avait déjà montré que ces composés rentraient dans l'une de ses huit fonctions chimiques. Il les considérait comme des amides complexes.

Les recherches récentes de M. Schutzenberger, et les dédoublements qu'il a réussi à effectuer, ont fixé les idées sur la constitution des principes albuminoïdes.

Les albuminoïdes sont, en réalité, des nitriles complexes, dérivés d'acides amidés et d'acides alcalis. Ce fait capital a été établi en étudiant l'action exercée sur les albuminoïdes par l'hydrate de baryte à haute température.

M. Berthelot rappelle, pour caractériser ce genre de dédoublement, que le succinimide, nitrile dérivé de l'acide succinamique, peut, en fixant les éléments de l'eau, donner d'abord de l'acide succinamique :

$$\underbrace{C^8H^5AzO^4}_{\text{Succinimide.}} + H^2O^2 = \underbrace{C^8H^7AzO^6}_{\text{Acide succinamique.}}.$$

Par une nouvelle fixation d'eau, il donne de l'acide succinique et de l'ammoniaque :

$$\underbrace{C^8H^7AzO^6}_{\text{Acide succinamique.}} + H^2O^2 = \underbrace{C^8H^6O^8}_{\text{Acide succinique.}} + AzH^3.$$

De même, dit-il, les matières albuminoïdes, en fixant les éléments de l'eau, se transforment d'abord en acides amidés ; puis elles engendrent les produits de dédoublement de ces derniers. Seulement, chaque matière albuminoïde naturelle étant un mélange de plusieurs principes, on obtient à la fois les produits du dédoublement de tous ces principes, ce qui complique les résultats.

M. Berthelot rapproche ces dédoublements de la décomposition des corps gras naturels, la saponification des corps gras fournissant, non les produits simples du dédoublement d'un principe unique, mais la somme des produits similaires du dédoublement simultané de plusieurs combinaisons analogues mélangées entre elles. Dans ces généralités, il convient et il suffit d'établir que les albuminoïdes sont des amides complexes et que, comme tels, on doit les décrire à la suite des amides.

En traitant les albuminoïdes en présence d'eau par l'hydrate de baryte, dans des conditions différentes de température et en faisant varier la proportion du réactif, on constate ce qui suit :

a. L'action du réactif étant modérée, il se produit des *glucoprotéines*, acides amidés dérivés de deux équivalents d'ammoniaque unis à des corps oxygénés (acides, aldéhydes ou alcools).

La formule générale des glucoprotéines est : $C^{2n}H^{2n}Az^2O^4$, n variant entre 12 et 7.

Le nombre des molécules d'eau fixées est égal, dans ce premier dédoublement, à celui des équivalents d'azote.

L'action du réactif étant poussée plus loin, les glucoprotéines sont détruites. En dehors d'acides pauvres en carbone, on retrouve alors des corps azotés doués de la double fonction d'acide et d'alcali.

On a deux groupes de ces composés dérivant d'un équivalent d'ammoniaque. Ces composés sont les leucines *b* et les leucéines *c*. Disons quelques mots de ces composés.

b. Les *leucines* sont des alcalis-alcools homologues de la glycollamine.

Leur formule générale est $C^{2n}H^{2n+1}AzO^4$. Elles dérivent des acides-alcools, $C^{2n}H^{2n}O^6$, n pouvant égaler 3, 4, 5 et 6.

Les leucines cristallisent facilement.

c. Les *leucéines* sont des alcalis-acides. Elles répondent à la formule $C^{2n}H^{2n-1}AzO^4$; elles renferment donc H^2 en moins que les leucines, et représentent les dérivés imidés d'acides non azotés de la formule $C^{2n}H^{2n}O^8$. D'après les dédoublements constatés, n égale surtout 4, 5 et 6.

Les matières albuminoïdes sont amorphes; mais en même temps qu'elles, il

existe dans les organismes vivants des composés azotés qui cristallisent. La constitution de ces derniers corps est toujours plus simple, leur poids atomique toujours moins élevé.

On peut passer des albuminoïdes amorphes de l'organisme aux composés cristallisés de l'organisme dont nous venons de parler. Ces composés cristallisés apparaissent comme les termes de la destruction plus ou moins avancée des matières protéiques, et se rattachent à des groupes chimiques nettement définis.

A la suite de ses belles recherches sur les albuminoïdes, M. Schutzenberger a été conduit à les diviser en trois groupes principaux :

1° Les matières protéiques albuminoïdes, dont l'albumine du blanc d'œuf est le type (albumine, sérine, paralbumine, fibrine, caséine) ;

2° Les matières protéiques collagènes, qu'une ébullition prolongée convertit en gélatine et en chondrine ;

3° Les matières protéiques épidermiques, plus ou moins rapprochées de l'épiderme, auquel elles se rattachent comme production (poils, cheveux, ongles, cornes, plumes, fibroïne).

CARACTÈRES CHIMIQUES ET PRODUITS D'HYDRATATION DES ALBUMINOÏDES.

La chaleur, au-dessous de 200 degrés, les décompose en donnant de l'eau, du gaz carbonique, de l'hydrogène sulfuré, des carbures d'hydrogène, de l'ammoniaque, des amines, des pyridines, du pyrrol, etc., et un charbon azoté.

L'action la plus intéressante est celle exercée entre 100 et 200 degrés par les alcalis et les hydrates alcalino-terreux ; cette action décomposante est énergique et fournit des renseignements précieux sur la constitution des matières protéiques.

De tous les alcalis, l'hydrate de baryte est celui qu'on doit préférer, vu la facilité avec laquelle on peut isoler la totalité du réactif une fois les transformations produites.

M. Schutzenberger a remarqué ce qui suit :

I. Quelle que soit la matière protéique mise en expérience, les phénomènes sont de même ordre.

II. La matière organique fixe les éléments de l'eau et se dédouble en termes de composition et de constitution plus simple.

III. Une partie de l'azote, partie de l'azote qui ne dépasse pas le quart de la totalité, se sépare à l'état d'ammoniaque. Le reste se retrouve dans le résidu fixe à l'état de produit amidé. Le résidu est exclusivement composé de ces produits amidés.

IV. Une fraction relativement faible du carbone se transforme en composés acides non azotés. Le reste du carbone est combiné à l'azote à l'état de produits amidés.

V. A chaque molécule d'acide bibasique formé, soit acide oxalique par exemple, correspondent deux molécules d'ammoniaque. Remarquons que l'acide

carbonique formé répond également à la production de deux molécules d'ammoniaque par molécule d'acide carbonique.

M. Schutzenberger déduit immédiatement de ces résultats que l'azote est contenu sous deux états dans la molécule protéique :

1° Sous forme d'amide, les groupes AzH^2 ou AzR^2 étant liés à un groupe carbonyle CO, de manière à faire aisément double décomposition avec l'eau, comme dans l'urée et les uréides donnant par hydratation (Schutzenberger) :

$$C^2O^2(AzH^2)^2 + H^2O^2 = 2CO^2 + 2AzH^3.$$

2° Sous forme de composés amidés, l'azote étant dans les albuminoïdes comme il est dans l'éthylamine ou la méthylamine. On sait en effet que, dans ce cas, l'azote ne s'élimine pas facilement à l'état d'ammoniaque sous l'influence des alcalis.

VI. Les composés amidés du résidu fixe sont, à peu d'exceptions près, de la formule $C^{2n}H^{2n+1}AzO^4$, *n* égalant 2, 4, 6 ; en atomes, $C^{2n}H^{2n+1}AzO^2$, ou de la formule $C^{2m}H^{2m}Az^4O^{16}$, *m* égalant 12, 14, 20 ; en atomes, $C^{2m}H^{2m}Az^4O^8$.

Les composés amidés $C^{2n}H^{2n+1}AzO^4$ dérivent des acides gras $C^{2n}H^{2n}O^4$. Ces corps peuvent être désignés sous le nom de *leucines* (Schutzenberger).

Les matières albuminoïdes donnent les leucéines suivantes :

Leucine acétique (glycocolle)................	$C^4H^3(AzH^2)O^4$.
— propionique (alanine)...............	$C^6H^5(AzH^2)O^4$.
— butyrique..........................	$C^8H^7(AzH^2)O^4$.
— valérique (butalanine)...............	$C^{10}H^9(AzH^2)O^4$.
— caproïque (leucine proprement dite)..	$C^{12}H^{11}(AzH^2)O^4$.

Les termes de la formule $C^{2m}H^{2m}Az^4O^{16}$ sont dits *glucoprotéines*, terme qui rappelle leur origine et leur saveur sucrée. Ces corps, comme leur formule en Az^4 doit le faire supposer, ont une constitution compliquée :

1° Une action prolongée, huit jours environ, d'un excès d'hydrate de baryte à 200-220 degrés, les scinde par une nouvelle hydratation en leucines et en un autre corps qualifié *leucéine*, $C^{16}H^{16}Az^2O^{10}$, en atomes $C^8H^{16}Az^2O^5$.

Ainsi, la glucoprotéine donnera de la leucéine et de la butalanine :

$$\underbrace{C^{36}H^{36}Az^4O^{16}}_{\text{Glucoprotéine.}} + H^2O^2 = \underbrace{C^{16}H^{16}Az^2O^{10}}_{\text{Leucéine.}} + \underbrace{2(C^{10}H^{11}AzO^4).}_{\text{Butalanine.}}$$

$$\text{At...}\ C^{18}H^{36}Az^4O^8 + H^2O = C^8H^{16}Az^2O^5 + 2(C^5H^{11}AzO^2).$$

De même, une autre glucoprotéine en C^{24}, obtenue avec la corne de cerf, donne :

$$C^{24}H^{24}Az^4O^{16} + H^2O^2 = C^{16}H^{16}Az^2O^{10} + 2(C^4H^5AzO^4).$$

2° L'eau bromée, ajoutée à une solution aqueuse, froide ou légèrement chauffée, d'une glucoprotéine, se décolore rapidement. Tout le brome ajouté

est transformé en acide bromhydrique. On enlève le brome par le carbonate d'argent, et l'excès d'argent par l'hydrogène sulfuré. La solution fournit par évaporation des cristaux de leucine en C^4, C^6, C^8, etc..., suivant la glucoprotéine sur laquelle on a fait agir le brome.

Les eaux mères renferment un acide incristallisable, l'*acide leucéique :*

$$C^{16}H^{16}Az^2O^{12}.$$

Exemple :

$$\underbrace{C^{34}H^{24}Az^4O^{16}}_{\text{Glucoprotéine.}} + 2H^2O^2 + Br^2 = 2HBr + \underbrace{C^{16}H^{16}Az^2O^{12}}_{\text{Acide leucéique.}} + 2\underbrace{(C^4H^5AzO^3)}_{\text{Glycocolle.}}.$$

Toute glucoprotéine donnant de l'acide leucéique, ou de la leucéine, il en résulte que la leucéine est aux glucoprotéines ce que la glycérine est aux corps gras. Toute tentative de synthèse des albuminoïdes doit donc avoir comme base l'étude de la nature et de la constitution de la leucéine.

VII. La plupart des matières protéiques, soumises à l'action de l'eau de baryte, commencent par se dédoubler en glucoprotéines. Une action prolongée donne des leucines et des leucéines.

VIII. Dans ces réactions, il intervient autant de molécules d'eau que le corps renferme d'équivalents d'azote pour l'albumine et les albuminoïdes voisins.

Ces considérations permettent de représenter l'albumine par une formule basée sur ses produits de dédoublement.

IX. La fixation d'eau peut être parfois inférieure à celle indiquée d'après VIII, avec d'autres matières protéiques.

De cet ensemble de recherches, il résulte, en résumé, que les diverses matières protéiques résultent de l'union de groupes d'amides, tels que carbamide, oxamide, malonamide, succinamide, avec des groupes amidés.

Cette union s'effectue avec séparation d'eau, ce qui est caractéristique des amides.

La chitine et la chondrine sont des principes analogues aux albuminoïdes, mais donnant du glucose sous l'influence de différents réactifs. Ce caractère les différencie très nettement des albuminoïdes.

Ces corps sont des glucosides produits par l'union de substances albuminoïdes proprement dites, soit avec les glucoses, soit avec les principes ligneux qui dérivent des glucoses condensés (M. Berthelot).

D'après tout ceci, les albuminoïdes sont donc bien des amides à fonction complexe.

En terminant ces généralités, on reconnaît que la définition primitive du mot amide, sel ammoniacal déshydraté, est une définition qui s'applique à un plus grand nombre de corps qu'on aurait pu le supposer d'abord. Beaucoup de composés organiques azotés paraissent en effet, si l'on en juge par un examen

rapide et incomplet, ne point être des amides; mais l'examen plus sérieux de ces composés, les phénomènes d'hydratation, les produits résultant de l'hydratation, démontrent que ces composés sont des amides plus ou moins complexes. On en arrive alors à constater que la fonction amide est l'une des plus importantes de la chimie organique. Elle s'étendrait bien davantage si l'on n'avait pris soin de séparer des amides les corps simplement amidés dont le mode de formation, les réactions fondamentales, et partant la constitution, diffèrent du mode de formation et des réactions fondamentales des amides.

DEUXIÈME PARTIE

DESCRIPTION DES AMIDES

ORDRE DE DESCRIPTION DES AMIDES

On peut décrire les amides en réunissant dans un même groupe les amides des acides à fonction simple ; dans un second, les nitriles de ces mêmes acides, etc...

Dans un autre groupe on décrirait les alcalamides ; mais il est plus simple de réunir les amides et les alcalamides de chaque acide ; car la présence de radicaux alcooliques, substitués à l'hydrogène de l'ammoniaque, n'entraîne pas entre les amides et les alcalamides de différences absolument fondamentales, au moins dans le cas des amides proprement dits. Une amine aromatique cependant peut introduire dans les alcalamides des caractères absolument spéciaux. Ce qui différencie surtout les amides entre eux c'est donc la nature du radical acide. Aussi peut-on examiner successivement les amides et les alcalamides dérivés des mêmes acides, et trouve-t-on avantage à suivre cette marche descriptive. Quant aux nitriles, aux imides, on les connaît, d'une façon générale, par ce qui en a été dit dans les généralités ; ils répondent à une déshydratation plus marquée.

Cet ordre descriptif est évidemment plus commode quand il s'agit des amides et des alcalamides dérivant d'une amine de la série grasse. Mais il est loin d'en être de même avec les alcalamides dérivés des amines aromatiques, car le radical aromatique conserve toujours, même dans les amides qu'il fournit, des propriétés spéciales, propriétés qui dominent souvent celles de l'acide générateur. Il y aura donc dans le cas des alcalamides des amines aromatiques avantage à réunir en groupe les amides de différents acides en tenant compte uniquement de l'amine génératrice.

Les alcalamides donnés par les différents acides simples ou complexes et l'aniline peuvent être ainsi utilement réunis en un groupe unique, le groupe des anilides. Les toluidines donneraient de même le groupe des toluides, etc.

L'ordre suivant sera donc adopté :

1° Description des amides dérivés des acides à fonction simple de la série grasse.

2° Description des amides dérivés des acides à fonction complexe de la série grasse.

3° Description des amides dérivés des acides à fonction simple de la série aromatique.

4° Description des amides dérivés des acides à fonction complexe de la série aromatique.

5° Description des amides dérivés des alcalis aromatiques.

6° Dérivés azoïques.

7° Amides complexes.

8° Principes albuminoïdes.

Il résulte de cet ordre descriptif que les composés aromatiques seront séparés des produits de la série grasse, et cependant, dans certains cas particuliers, il sera utile, pour quelques dérivés plus ou moins complexes de l'urée, par exemple, de ne point s'arrêter à une séparation absolue.

CHAPITRE PREMIER

AMIDES DES ACIDES A FONCTION SIMPLE.

AMIDES DES ACIDES.

Éq... $C^{2n}H^{2n}O^4$.
At... $C^nH^{2n}O^2$.

I

AMIDES DE L'ACIDE FORMIQUE

FORMAMIDE.

Éq... $C^2H^3AzO^2$.
At... $CH^3AzO = CHO.AzH^2$.

SYN. — *Formiamide; amide formique.*

Le formamide a été découvert par W. Hofmann.

Formation. — Il se forme :

1° En chauffant pendant plusieurs heures à 100 degrés de l'éther formique saturé de gaz ammoniac :

$$C^4H^4(C^2H^2O^4) + AzH^3 = C^2H^3AzO^2 + C^4H^4.H^2O^2;$$

2° Par la distillation sèche du formiate d'ammoniaque. Il constitue les produits passant dans cette distillation entre 160 degrés et 200 degrés (M. Lorin) :

$$AzH^3C^2H^2O^4 = C^2H^3AzO^2 + H^2O^2;$$

3° En chauffant à 140 degrés deux parties de formiate d'ammoniaque avec une partie d'urée (Berend) :

$$2C^2H.AzH^4.O^4 + C^2H^4Az^2O^2 = 2C^2H^3AzO^2 + C^2(AzH^4)^2O^6;$$

4° Par action de l'amalgame de sodium sur une solution de cyanate de potasse (Basarow);

5° Lorsqu'on chauffe les formiates avec du sel ammoniac.

6° Quand on laisse séjourner de l'acide cyanhydrique anhydre et de l'acide chlorhydrique saturé à zéro, d'abord à 15 degrés pendant quelques heures, puis à zéro pendant un jour et enfin pendant quelques jours à la température ordinaire dans le vide sec, on obtient en distillant le liquide, séparé du sel ammoniac, une huile incolore, passant entre 190 et 210 degrés, possédant la composition et les caractères du formamide (L. Claison et F. Matthews, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XVI, p. 308; *Bull. chim.*, t. XL, p. 199).

Préparation. — Le procédé le plus convenable pour préparer le formamide est le procédé Hofmann. On chauffe, en tubes scellés, pendant cinq heures, environ à 230 degrés du formiate d'ammoniaque cristallisé, puis on distille. Le rendement en amide, distillant à 200-212 degrés, est de 71 pour 100 du rendement théorique (A.-W. Hofmann, *Ber. der deüt. chem. Gesell.*, t. XV, p. 977; *Bull. chim.*, t. XXXVIII, p. 399).

Propriétés. — C'est un liquide incolore, très soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther, bouillant à 190 degrés, en se décomposant en partie avec formation d'oxyde de carbone et d'ammoniaque, ou bouillant à 192-195 degrés :

$$C^2H^3AzO^2 = C^2O^2 + AzH^3.$$

Dans le vide on peut le distiller sans décomposition; il distille alors à 150 degrés.

Une lessive concentrée de potasse le décompose assez bien à froid avec dégagement d'ammoniaque.

Les agents déshydratants, l'acide phosphorique, par exemple, le transforment en nitrile formique C^2AzH (Wallach) :

$$C^2H^3AzO^2 = C^2AzH + H^2O^2.$$

Ce nitrile est identique avec l'acide cyanhydrique.

Le formamide absorbe à froid le gaz chlorhydrique sec et il se forme un produit d'addition cristallisé, tandis qu'à chaud il en résulte du chlorure d'ammonium et de l'oxyde de carbone (Wallach).

Le formamide peut être transformé en un composé bromé, le bromoformamide. On constate, en effet, que, par agitation avec de l'éther d'un mélange d'une molécule de formamide, d'une molécule de brome et d'une solution alcaline, on obtient une combinaison qui cristallise après évaporation de l'éther.

Cette combinaison dégage du brome par action de l'acide chlorhydrique, elle paraît être du bromo-formamide, at. CHO.AzHBr, car elle est trop instable pour avoir pu être analysée. Spontanément, elle se décompose en perdant du brome et de l'acide bromhydrique, le résidu est de l'acide cyanurique (A.-W. Hofmann, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XV, p. 752 à 762, 762 à 775; *Bull. chim.*, t. XXXVIII).

Dans le formamide, un H ou deux étant remplacés par un ou deux radicaux alcooliques, dans le groupement amidogène, on a des alcalamides formiques.

Examinons ces composés.

DÉRIVÉS DU FORMAMIDE.

DÉRIVÉS ALCOOLIQUES.

D'une manière générale, les alcalamides formiques, ou amides formiques substitués, prennent facilement naissance par l'évaporation au bain-marie de solutions aqueuses des formiates de méthylamine, d'éthylamine, de diéthylamine. La distillation du résidu transforme en alcalamide la partie du sel non modifiée primitivement au bain-marie. On isole l'amide du produit distillé par addition dans le produit froid de carbonate de potasse et l'on fractionne l'huile qui se sépare.

Ils prennent encore naissance par action de l'acide acétique ou de l'acide chlorhydrique sur les carbylamines correspondantes (Schutzenberger).

$$\text{At...}\quad C{=}Az.CH^3 + (C^2H^3O.OH)^2 = COH.AzH(CH^3) + O \left< \begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^3O, \end{matrix} \right.$$

$$C{=}Az.C^3H^7 + HCl + H^2O = COH.AzH(C^3H^7) + HCl.$$

MÉTHYLFORMIAMIDE.

Éq... $C^4H^5AzO^2$.
At... $C^2H^5AzO = CHO.AzH.CH^3$.

Formation. — 1° Le méthylformiamide se produit lorsqu'on mélange la méthylcarbylamine et l'acide acétique. On le sépare en distillant d'abord dans le vide, recueillant ce qui passe entre 90 et 110 degrés, et le soumettant à la distillation fractionnée sous pression ordinaire (Gautier) :

2° Dans la distillation du formiate de méthylamine (Linnemann).

3° Le méthylformiamide se forme encore lorsqu'on traite par une solution aqueuse de potasse le chlorhydrate de méthylcarbylamine.

Propriétés.—Le méthylformiamide est un liquide sirupeux, incolore, neutre, soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans la solution de potasse. Il bout à

180-185 degrés (Gautier), 190 degrés (Linnemann); sa densité est 1,011 à 19 degrés.

Le méthylformiamide est miscible à l'eau et à l'alcool, insoluble dans l'éther, et brûle avec une flamme bordée de violet. L'anhydride phosphorique le dédouble en oxyde de carbone et en méthylamine; avec le chlorure de zinc on a de l'oxyde de carbone, de l'ammoniaque et un carbure d'hydrogène. La potasse concentrée hydrate cet alcalamide et donne du formiate de potasse et de la méthylamine.

ÉTHYLFORMIAMIDE.

Éq... $C^6H^7AzO^2$
At... $C^3H^7AzO = CHO.AzH.C^2H^5$.

Formation. — On obtient l'éthylformiamide :

1° En faisant réagir l'acide formique sur l'éther éthylcyanique ou éthylcarbimide (Wurtz);

2° En hydratant l'éthylcarbylamine C^6H^5Az, en la chauffant avec l'acide acétique ou en décomposant le chlorhydrate d'éthylcarbylamine par la potasse (M. Gautier) ;

3° En décomposant par la chaleur le formiate d'éthylamine (Linnemann);

4° Par distillation, la combinaison de chloral et d'éthylamine se dédouble en chloroforme et éthylformiamide (Hofmann).

Préparation. — Quand pour préparer ce corps on a recours au procédé de Wurtz, le mélange d'acide formique et d'éthylcarbimide dégage de la chaleur. On doit refroidir pour modérer le commencement de la réaction. Le premier effet produit, on chauffe un tube scellé, au bain-marie, puis on retire l'éthylformiamide par distillation à 198-200 degrés.

Propriétés. — L'éthylformiamide est un liquide incolore, neutre; très soluble dans l'eau et l'alcool; d'une densité de 0,967 à 2 degrés (Wurtz), 0,952 à 21 degrés (Linnemann). Il bout à 199 degrés (Wurtz), ou à 196-197 degrés.

La potasse à l'ébullition le transforme en acide formique et éthylamine, conformément à la réaction générale. Avec le chlorure de zinc, on a :

$$C^2HO^2.AzHC^4H^5 = C^2O^2 + AzH^3 + C^4H^4.$$

Avec l'anhydride phosphorique, on a de l'ammoniaque et des produits gazeux.

DIÉTHYLFORMIAMIDE.

Éq... $C^{10}H^{11}AzO^2$.
At... $C^5H^{11}AzO = CHO.Az(C^2H^5)^2$.

Cet amide est obtenu quand on distille le formiate de diéthylamine (Linnemann).

Il résulte aussi de la décomposition par la chaleur de l'acide diéthyloxamique : il se forme en même temps du gaz carbonique (Wallach).

C'est ce dernier procédé qu'on doit utiliser comme procédé de préparation de cet amide.

Propriétés. — Liquide bouillant à 177-178 degrés (Linnemann) ou à 177-179 degrés (Wallach), ou à 175-177 degrés ; ne se congelant pas même à —20 degrés.

La densité à 19 degrés est égale à 0,908.

Il est miscible à l'eau, mais peut être séparé de cette solution par addition de carbonate de potasse.

La solution éthérée absorbe le gaz chlorhydrique.

Le chlorure de zinc transforme cet alcalamide en oxyde de carbone, ammoniaque et éthylène. Le chlorure platinique en précipite un chloroplatinate cristallisé :

$$(C^{10}H^{11}AzO^2.HCl)^2PtCl^4,$$

soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Wallach a fait réagir sur cet amide le perchlorure de phosphore, qui lui a donné une base de formule douteuse :

$$\text{Éq...}\quad C^{20}H^{19}ClAz^2,$$
$$\text{At...}\quad C^{10}H^{19}ClAz^2,$$

qui se formerait conformément à la réaction suivante :

$$C^{10}H^{11}AzO^2 + PCl^5 = C^{10}H^{11}AzCl^2 + PO^2Cl^3,$$
$$2C^{10}H^{11}AzCl^2 = C^{20}H^{19}ClAz^2 + 3HCl.$$

Cette base est liquide ; par la distillation elle donne du pyrrol.

Son chloroplatinate est un précipité d'un beau jaune.

ISOPROPYLFORMIAMIDE.

$$\text{Éq...}\quad C^8H^9AzO^2.$$
$$\text{At...}\quad C^4H^9AzO = COH.AzH(C^3H^7).$$

Corps obtenu par Gautier en faisant réagir l'acide chlorhydrique sur l'isocyano-isopropyle. Huile bouillant à 220 degrés.

DÉRIVÉS DES ACIDES CHLORO ET CYANO-FORMIQUES

DIMÉTHYLCHLOROFORMAMIDE.

Éq... $C^6H^6ClAzO^2$.
At... $C^3H^6ClAzO = ClCO.Az(CH^3)^2$.

Michler et Escherich ont eu ce corps en dirigeant de la diméthylamine dans de la benzine saturée d'oxychlorure de carbone (*Ber. der. deut. chem. Gesell.*, t. XII, p. 1162). On chasse la benzine par distillation; le résidu est lavé avec de l'eau glacée, séché sur du chlorure de calcium, et rectifié plusieurs fois. On obtient ainsi un liquide doué d'une odeur spéciale qui est le diméthylchloroformamide ou amide diméthylchloroformique.

Propriétés. — Liquide odorant, bouillant à 165 degrés, soluble dans l'éther, le sulfure de carbone et la benzine; décomposable par l'eau.

La diméthylamine le transforme en tétraméthylurée :

Éq... $C^2(C^2H^3)^4Az^2O^2$.

At... $CO \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup\ Az(CH^3)^2}{\diagdown\ Az(CH^3)^5}$.

C'est du reste le produit qu'on obtient quand, dans la préparation, on opère avec un excès de diméthylamine.

DIÉTHYLCHLOROFORMAMIDE.

Éq... $C^{10}H^{10}ClAzO^2$.
At... $C^5H^{10}ClAzO = ClCO.Az(C^2H^5)^2$.

Théoriquement, on pourrait le préparer comme l'amide précédent. En fait, il se forme et on l'obtient dans la distillation de l'amide diéthyloxamique avec le perchlorure de phosphore (Wallach).

Liquide bouillant à 190-195 degrés, décomposable par l'eau en gaz carbonique et chlorhydrate de diéthylamine.

Avec la diéthylamine, il donne de la tétréthylurée :

At... $CO \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup\ Az(C^2H^5)^2}{\diagdown\ Az(C^2H^5)^2}$,

de même que l'amide diméthylé a donné de la tétraméthylurée.

CYANOFORMAMIDE.

Éq... $C^4Az^2H^2O^2$,
At... $C^2Az^2H^2O = CAz.CO.AzH^2$,

ou $(CAz)^2H^2O$.

Étant donné l'acide cyanoformique, éq. $C^2H.C^2Az.O^3$, at. $CH.CAzO^2$, le sel ammoniacal de cet acide cyané, par déshydratation, doit donner l'amide :

$$\text{Éq...}\ \underbrace{C^2H.C^2Az.O^4.AzH^3}_{\text{Sel ammoniacal.}} - H^2O^2 = \underbrace{C^4H^2Az^2O^2}_{\text{Amide.}}.$$

(Voy. *Acides cyanés.*)

On peut supposer aussi dans le formamide H remplacé par le cyanogène, ou plutôt par le groupement monovalent, éq. C^2Az.

Ce corps présente la formule du cyanoformamide, il a été obtenu par Beketow, en saturant de cyanogène de l'acide acétique concentré (acide à 95 pour 100 environ) et en chauffant quelques heures à 100 degrés ; on abandonne ensuite le mélange pendant plusieurs mois; de l'oxamide se forme, on le sépare par filtration et l'on met le liquide dans un exsiccateur.

Tables solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther; fusibles à 60 degrés ; décomposées à 120 degrés en acides cyanhydrique et cyanurique.

L'acide chlorhydrique concentré le transforme à la longue en oxamide.

Avec l'azotate d'argent, on a :

$$C^4H^2Az^2O^2 + AgAzO^6 + H^2O^2 = AgC^2Az + AzH^4AzO^6 + C^2O^4.$$

Au cyanoformamide se rattache le cyanoformamide diéthylé ou diéthylcyanoformamide :

Éq... $C^{10}H^{10}Az^2O^2$,
At... $CAz.CO.Az(C^2H^5)^2$,

obtenu par Wallach avec le diéthyloxamide et l'anhydride phosphorique (*Ann. der Chem. u. Phar.*, t. CCXIV, p. 264).

Huile odorante, bouillant à 219-220 degrés, plus légère que l'eau, qui la dissout en petite quantité.

Le perchlorure de phosphore donne avec elle un peu de chloroxaléthyline.

On a décrit encore un *paracyanoformamide* et un *méthylparacyanoformamide.* Nous ne les décrirons pas (voy. Weddige, *Jour. für. prakt. Chem.* [2], t. X, p. 215 et 217).

NITRILE FORMIQUE.

Éq .. HC^2Az.
At... $HCAz = H - C \equiv Az$.

SYN. — *Acide cyanhydrique.*

Le nitrile formique n'est autre que l'acide cyanhydrique.

L'acide cyanhydrique a été étudié déjà dans l'*Encyclopédie chimique*, t. II, MÉTALLOÏDES, 2e sect., 2e fasc., par M. Joannis, p. 273.

Nous n'aurons donc point à faire l'étude et la description complète de ce nitrile. Il est cependant nécessaire d'indiquer ici certains des modes de formation de ce nitrile, et d'indiquer de préférence ceux qui établissent des liens manifestes entre l'acide cyanhydrique et le formiate d'ammoniaque. On pourra aussi retrouver dans le présent volume des développements ayant trait au nitrile formique, au chapitre V, § IV, p. 113 et suivantes.

Formation. — On l'obtient : 1° en combinant l'azote libre avec l'acétylène, sous l'influence des étincelles électriques (M. Berthelot) :

$$C^4H^2 + Az^2 = 2(C^2Az)H.$$

La combinaison s'effectue rapidement et elle est complète si l'on prévient la décomposition de l'acétylène au moyen d'un excès d'hydrogène. On absorbe l'acide cyanhydrique à mesure qu'il se forme.

2° Par action du gaz ammoniac sur le charbon incandescent, il se produit de l'acide cyanhydrique, ou du cyanhydrate d'ammoniaque (M. Kuhlmann) :

$$C^2 + 2AzH^3 = C^2AzH.AzH^3 + H^2.$$

3° On combine le cyanogène à l'hydrogène sous l'influence du rouge sombre. La combinaison s'effectue lentement (M. Berthelot) :

$$C^4Az^2 + H^2 = 2C^2AzH.$$

Cette combinaison s'effectue avec dégagement de $+ 7^{Cal},8$ pour :

$$C^2Az + H = C^2AzH.$$

4° L'étincelle ou l'arc électrique provoque la même combinaison (M. Berthelot), mais, dans ce dernier cas, elle n'est pas complète, une portion du cyanogène se changeant en acétylène et azote :

$$C^4Az^2 + H^2 = 2C^2Az.H.$$

5° Cet acide se forme quand on distille les feuilles du laurier-cerise, les feuilles

et la fleur du pêcher, les amandes amères, les amandes du pêcher, de l'abricotier, du cerisier, du prunellier, etc.

6° Il se produit quelquefois dans la distillation sèche des matières azotées, ou par la réaction de l'acide nitrique sur certaines substances organiques, soit dans la préparation de l'éther nitreux.

7° La chaleur rouge, agissant sur le formiate d'ammoniaque, donne de l'acide cyanhydrique :

$$C^2H.AzH^4.O^4 = 2H^2O^2 + C^2AzH.$$

8° La méthylamine donne du nitrile formique quand elle traverse un tube chauffé au rouge (Wurtz).

9° De même, un mélange de vapeur de chloroforme et de gaz ammoniac en traversant un tube rouge donne ce nitrile.

10° Par action de la chaleur à 180-190 degrés, sur un mélange d'ammoniaque alcoolique et de chloroforme, on a aussi du cyanate d'ammoniaque et du chlorure d'ammonium (Cloëz).

11° Quand on mélange chloroforme, ammoniaque et lessive de potasse (Hofmann).

12° Dans les produits de la putréfaction on retrouve de l'acide cyanhydrique.

13° Il existe d'autres procédés de formation et de préparation de ce nitrile (voy. les différents procédés de préparation : *Encyclopédie chimique*, MÉTALLOÏDES, t. II, 2e sect., 2e fascicule, p. 277).

Propriétés. Réactions. Dérivés du nitrile formique. — Voyez *Encyclopédie chimique*, t. II, 2e sect., 2e fascicule, par M. Joannis :

Indiquons parmi les propriétés de l'acide cyanhydrique, celles qui établissent le mieux ses relations avec le formiate d'ammoniaque.

L'acide cyanhydrique est identique avec le nitrile formique. Cette identité est établie par l'ensemble des propriétés ; elle résulte, du reste, manifestement du mode de formation du nitrile formique, de l'acide cyanhydrique, et du produit d'hydratation de C^2AzH obtenu dans différentes conditions. Le nitrile formique est obtenu par la déshydratation du formiate d'ammoniaque (Döbereiner) :

$$C^2H^2O^4AzH^3 - 2\,H^2O^2 = C^2AzH.$$

Inversement, sous l'influence de l'eau, et surtout en présence des acides, l'acide cyanhydrique se change en acide formique et ammoniaque. La réaction est nette avec l'acide chlorhydrique concentré (Pelouze).

Ces deux réactions montrent clairement que l'acide cyanhydrique est le nitrile formique.

Certains chimistes rapprochent le cyanamide

$$\text{Éq}\ldots\ C^2Az^2H^2$$
$$\text{At}\ldots\ CAz^2H^2$$

de l'acide cyanhydrique. Le cyanamide se formant en remplaçant Cl dans le chlorure de cyanogène C^2AzCl par AzH^2. Comparons les trois formules :

$$C^2Az.H. \qquad C^2Az.Cl. \qquad C^2Az.AzH^2.$$

Le chlorure de cyanogène gazeux donne avec l'ammoniaque alcoolique le cyanamide (Cloëz et Cannizaro) :

$$C^2Az.Cl + AzH^3 = C^2Az.AzH^2 + HCl.$$

En atomes, le cyanamide CAz^2H^2 peut être écrit $C\,(AzH)^2$ ou CAz,AzH^2. De ces deux formules la dernière $CAz.Az\,H^2$ est la vraie (Drechsel). Le diéthylcyanamide donnant de la diéthylamine, on considère le cyanamide comme l'amide de l'acide cyanique :

$$\underbrace{C^2AzHO^2.AzH^3}_{\text{Cyanate d'ammoniaque.}} - H^2O^2 = \underbrace{C^2Az^2H^2}_{\text{Cyanamide.}},$$

et comme tel il sera étudié, non ici, mais avec les amides dérivés de l'acide carbonique, acide alcool.

Il importe de remarquer les quelques réactions spéciales suivantes de l'acide cyanhydrique ou de ses dérivés directs.

L'acide cyanhydrique $C^2Az.H$, ou plus exactement le chlorure $C^2Az.Cl$ (le cyanogène $C^2Az.C^2Az$ se conduirait de même), peut se substituer dans certains composés organiques à l'hydrogène de ces composés, C^2Az monovalent remplaçant H; il résulte de cette substitution des composés spéciaux. Tels sont les acides cyanés que nous aurons à étudier ailleurs.

Haller, en 1878, a constaté que le camphre sodé traité par le cyanogène ou le chlorure de cyanogène donne du camphre cyané soluble dans les alcalis ; il a obtenu de même des éthers cyanomalonique, acétylcyanacétique, benzoylcyanacétique, se comportant comme de vrais acides. Cette propriété de ces dérivés cyanés a permis de formuler la loi suivante : « Toutes les fois qu'on introduit le radical cyanogène dans un groupe CH^2, compris entre deux groupes CO^2R, ou entre un radical CO et un autre CO^2R, la molécule prend une fonction acide » (Haller, *Comptes rendus*, t. XCV, p. 142; *Bull. de la Soc. chim.*, t. XLIX, p. 31).

(Voyez à ce sujet V. Meyer, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XX, p. 535; Haller et Arth, *Comptes rendus*, t. CV, p. 280; Gabriel, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XIX, p. 2363; t. XX, p. 1193 et 2501; Engel, *Bull. chim.*, t. XLV, p. 325.)

La présence d'acide cyanhydrique modifie les réactions réciproques de l'acide iodique et de l'acide formique. L'acide iodique est détruit par l'acide formique à la température de 75 degrés, mais la présence d'une certaine quantité d'acide cyanhydrique empêche cette réaction. Si l'on chasse l'acide cyanhydrique, il y a ensuite précipitation d'iode.

L'iode réagit sur une solution concentrée et froide d'acide cyanhydrique suivant l'équation

$$C^2AzH + I^2 = C^2AzI.HI.$$

En solution étendue et à chaud, c'est la réaction inverse qui se produit; il s'établit un équilibre entre l'iode, l'acide cyanhydrique, l'iodure de cyanogène et l'acide iodhydrique; cet équilibre est fonction de la température et de la concentration (E. von Meyer, *Journ. für prakt. Chem.* [2], t. XXXVI, p. 292; *Bull. chimiq.*, t. XLIX, p. 125).

L'acide cyanhydrique peut donner des amides spéciaux. C'est ainsi qu'en s'unissant au galactose il donne un amide :

$$\text{Éq...}\ C^{14}H^{15}AzO^{14},$$
$$\text{At...}\ C^7H^{15}AzO^7,$$

qui, saponifié par la baryte, fournit le sel de baryum :

$$\text{At...}\ (C^7H^{13}O^8)^2Ba,$$

d'un acide galactose-carbonique. L'acide lui-même peut être mis en liberté par l'acide sulfurique. M. Maquenne (*Bull., chim.* t. XLIX, p. 243) suppose que la réduction de cet acide fournira l'un des acides heptyliques connus et éclairera la constitution du galactose.

L'acide cyanhydrique réagit sur le glucose. Étant donnés 100 grammes de glucose cristallisé, 30 grammes d'eau, on y ajoute une quantité équivalente d'acide cyanhydrique à 60 pour 100. Le mélange, dans un vase bien fermé, est conservé à la température ordinaire. Au bout de huit jours il se colore brusquement en rouge foncé, en même temps qu'il y a un dégagement considérable de chaleur; on achève la réaction en chauffant pendant vingt-quatre heures à 35 degrés. On pourrait également, mais en prenant des précautions, appliquer immédiatement cette température au mélange de glucose et d'acide cyanhydrique, au moment même où l'on vient de le préparer. L'opération ayant été bien dirigée, il n'y a plus trace d'acide cyanhydrique, mais de l'ammoniaque libre. Après traitement à la baryte, séparation de la baryte par l'acide sulfurique, évaporation à consistance sirupeuse, addition d'alcool, filtration du liquide alcoolique, et évaporation de ce liquide, on a des cristaux orthorhombiques, neutres au tournesol, fusibles à 147-148 degrés, de formule at. $C^7H^{12}O^7$ et

qui paraissent être la *lactone d'un acide hexa-oxyheptylique* (H. Kiliani, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XIX, p. 767; *Bull. chim.*, t. XLVI, p. 980).

Aux réactions usuelles, utilisées pour la recherche de l'acide cyanhydrique, G. Wortmann a ajouté la suivante, qui permet de caractériser de faibles quantités de ce nitrile (*Mon. für Chem.*, t. VII, p. 416; *Bull. chim.*, t. XLVI, p. 671)

Ce nitrile est transformé en nitroprussiate, au moyen de quelques gouttes de nitrite de soude, puis de 2 à 4 gouttes de chlorure ferrique, et enfin d'acide sulfurique dilué jusqu'à ce que la couleur de la solution ait passé du brun au jaune clair. On fait alors bouillir, on laisse refroidir, on ajoute quelques gouttes d'ammoniaque pour précipiter l'excès de fer, on filtre. Au liquide filtré on ajoute quelques gouttes d'une solution incolore de sulfure d'ammonium. L'acide cyanhydrique, quand il existe, développe dans ces conditions une belle coloration violette, qui passe au bleu et finalement au vert. Cette réaction est plus sensible que la formation du bleu de Prusse. Elle décèle l'acide cyanhydrique dans une dilution à 1:312500.

L'acide cyanhydrique, agissant sur l'acide lévulique, a donné du *cyanovalérolactone :*

$$\text{Éq...}\quad C^{12}H^7AzO^4,$$
$$\text{At...}\quad C^6H^7AzO^2,$$

fusible à 32 degrés; il se forme aussi un autre produit azoté, fusible à 132 degrés (J. Block et B. Tollens, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XIX, p. 706; *Bull. chim.*, t. XLVI, p. 835).

II

AMIDES DE L'ACIDE ACÉTIQUE

ACÉTAMIDE.

$$\text{Éq...}\quad C^4H^5AzO^2 = \left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az.$$
$$\text{At...}\quad C^2H^5AzO = CH^3.CO.AzH^2.$$

Découverte. — Cet amide a été préparé pour la première fois en 1847, par Dumas, Malaguti et Leblanc.

Formation. — Il se forme : 1° par action de l'ammoniaque sur l'éther acétique :

$$C^4H^4(C^4H^4O^4) + AzH^3 = C^4H^5AzO^2 + C^4H^6O^2.$$

Cette réaction se produit lentement à froid; rapidement à 120-130 degrés en vase clos;

2° On neutralise au bain d'eau de l'acide acétique chaud par le carbonate d'ammoniaque (Smith), on distille ensuite; et ce qui passe au-dessus de 160 degrés contient de l'acétamide (Kündig);

3° Par déshydratation de l'acétate d'ammoniaque par la chaleur, en le chauffant pendant cinq à six heures à 130 degrés :

$$AzH^3.C^4H^4O^4 = C^4H^5AzO^2 + H^2O^2;$$

4° Par action de l'ammoniaque sur le chlorure acétique :

$$C^4H^3ClO^2 + AzH^3 = C^4H^5AzO^2 + HCl.$$

On chauffe en tubes scellés le chlorure acétique saturé de gaz ammoniac.

5° On sature de l'acide acétique par du gaz ammoniac et l'on distille dans un courant de gaz ammoniac (Keller, Petersen).

6° Quand on maintient longtemps de l'acide acétique additionné d'ammoniaque en présence de chaux, il se forme de l'acétamide (Menschutkin).

7° On fait réagir l'acide acétique sur le sulfocyanate de potasse; il se forme de l'oxysulfure de carbone, de l'acide carbonique, de l'hydrogène sulfuré, de l'acétamide et de l'acétonitrile (Letts, *Deut. chem. Gesell.*, t. V, p. 669; *Bull. chim.*, 1872, t. XVIII, p. 318):

$$\text{Éq...}\quad C^2HAzS^2 + C^4H^4O^4 = C^4H^3O^2.AzH^2 + C^2O^2S^2,$$
$$\text{et...}\quad C^4H^3O^2.AzH^2 + C^2O^2S^2 = C^2O^4 + H^2S^2 + C^4H^3Az.$$

Préparation. — L'acétamide se prépare en saturant par le gaz ammoniac l'acide acétique cristallisable, étendu avec le quart de son poids d'eau environ et placé dans une cornue. On distille ensuite; il passe d'abord de l'eau mélangée d'acétate d'ammoniaque. Vers 200 à 220 degrés on change de récipient : l'acétamide distille à son tour et cristallise dans le col de la cornue et dans le récipient. On le rectifie une seconde fois.

Ou encore l'acétate d'ammoniaque est obtenu en neutralisant l'acide acétique par le carbonate d'ammoniaque au bain-marie, et la distillation fournit entre 200 et 220 degrés de l'acétamide presque pur. Le produit passé au-dessous de 200 degrés, neutralisé par le carbonate d'ammoniaque, fournit de nouvel acétamide à la distillation (Roorda Smit, *Bull. de la Soc. chim.*, 1875, t. XXIV, p. 539).

Propriétés. — L'acétamide est un corps solide, blanc, cristallisé; il fond à 78 degrés, bout à 221 degrés. Sa saveur est fraîche et légèrement sucrée. Il est soluble dans l'alcool et l'éther, et cristallise très bien par fusion.

Réaction. — Chauffé avec l'eau, en vertu d'une réaction générale, il régénère l'acétate d'ammoniaque.

Il donne, par l'action d'une base à 100 degrés, de l'acide acétique et de l'ammoniaque :

$$C^4H^5AzO^2 + KO.HO = C^4H^3KO^4 + AzH^3.$$

Traité par l'acide phosphorique anhydre, il se change en acétonitrile C^4H^3Az, par perte de H^2O^2.

L'acétamide se combine aux acides et particulièrement à l'acide chlorhydrique (Strecker).

C'est ainsi que le chlorhydrate d'acétamide se forme lorsque l'acide chlorhydrique gazeux agit sur une solution éthérée d'acétamide. Il cristallise en aiguilles en forme de lance, est soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

L'oxychlorure de phosphore transforme l'acétamide fondu en un corps qui, sous l'influence de l'alcool, se décompose en éther phosphorique et chlorhydrate d'acétamide; en présence d'acide azotique froid et concentré, il se forme de l'azotate d'acétamide.

L'acide sulfurique fumant transforme l'acétamide en acide carbonique, acide disulfométhylique, sulfate acide d'ammoniaque et eau :

$$C^4H^5AzO^2 + 3S^2H^2O^8 = \underbrace{C^2H^4.2S^2O^6}_{\text{Acide disulfométhylique.}} + S^2AzH^4.H.O^8 + C^2O^4 + H^2O^2.$$

Il se forme en même temps de l'acide sulfacétique.

La combinaison de l'acétamide avec l'éthylène donne l'éthylacétamide; mais cette combinaison s'obtient par voie indirecte : on dissout l'éther acétique dans une solution aqueuse d'éthylamine. Par évaporation dans le vide, il reste un résidu incristallisable qui est l'éthylacétamide $C^4H^4C^4H^5AzO^2$.

L'acétamide, chauffé en tube scellé à 170-200 degrés avec du sodium dissous dans l'alcool, se transforme en éthylamine (R. Seifert, *Ber.*, t. XVIII, p. 1355; *Bull. chim.*, t. XLV, p. 600).

L'acétamide, 1 molécule, chauffé pendant quatre heures, sous une pression de 40 millimètres de mercure avec de l'éther acéto-acétique, 2 molécules et un peu de chlorure d'aluminium, donne un produit qui, par distillation fractionnée, laisse passer à 225 degrés un liquide incolore qui, par refroidissement, cristallise. On filtre, on exprime, et l'on purifie par cristallisation dans un mélange d'eau et d'alcool. On a de longues aiguilles, fusibles à 64-65 degrés, qui constituent un dérivé acétyle de l'éther β-imido-butyrique :

$$\text{At...}\quad \left.\begin{matrix} CH^3 \\ CO^2C^2H^5 - CH^2 \end{matrix}\right\rangle C{=}Az-CO-CH^3.$$

Ce composé est formé par perte d'une molécule d'eau aux dépens d'une molécule d'acétamide et d'éther acéto-acétique (Canzoneri et Spica, *Gazetta chim. Ital.*, t. XIV, p. 491 ; *Bull. chim.*, t. XLV, p. 660).

L'acétamide, abandonné à la température ordinaire avec une solution aqueuse d'hydroxylamine ou même de chlorhydrate d'hydroxylamine, donne de l'éthénylamidoxime, corps qui se forme aussi par l'acétonitrile et l'hydroxylamine. Cependant dans le cas de l'acétamide on n'a point isolé l'éthénylamidoxime en nature, mais simplement un composé cuivrique dont l'analyse a été faite, et qui fournit la base quand on le met en présence d'une solution alca-

line de cuivre (C. Hofmann, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XX, p. 2204; *Bull. chim.*, t. XLVIII, p. 655).

L'acétamide, 1 molécule, et le phénylcyanamide, chauffés à l'ébullition pendant deux heures et demie, se liquéfient rapidement et il se sublime du carbonate d'ammoniaque.

Le produit de la réaction est partiellement soluble dans l'alcool bouillant. On retire de cet alcool une base cristallisée en belles aiguilles blanches, fusibles à 232-234 degrés, de formule $C^{36}H^{17}Az^{5}$.

Le chlorhydrate $C^{36}H^{17}Az^{5}.HCl$ est en aiguilles jaunâtres, soyeuses, fusibles à 260 degrés.

La partie insoluble contient une autre base non analysée, dont le chlorhydrate cristallise en aiguilles aplaties, fusibles au-dessus de 300 degrés (F. Berger, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XIV, p. 1256; *Bull. chim.*, t. XXXVI, p. 571).

L'acétamide peut se combiner aux métaux ; il donne de même des combinaisons avec les acides.

Les principales combinaisons avec les métaux sont :

La *combinaison zincique :*

$$\text{Éq...}\quad C^4H^3O^2AzHZn,$$
$$\text{At...}\quad Zn(C^2H^3O.AzH)^2 = Zn \begin{cases} AzH.C^2H^3O \\ AzH.C^2H^3O, \end{cases}$$

qui s'obtient par action du zinc éthyle sur l'acétamide (Frankland). Cette réaction est très énergique. Ce composé est une poudre amorphe que l'eau décompose.

La *combinaison mercurique :*

$$\text{Éq...}\quad C^4H^3O^2AzHHg,$$
$$\text{At...}\quad Hg(C^2H^3O.AzH)^2 = Hg \begin{cases} AzH.C^2H^3O \\ AzH.C^2H^3O, \end{cases}$$

se forme par action d'une solution aqueuse d'acétamide sur de l'oxyde jaune de mercure. L'oxyde de mercure disparaît rapidement au début dans la solution aqueuse d'acétamide, à la fin il convient de chauffer doucement pour achever la réaction, puis on évapore dans le vide.

Elle cristallise dans l'alcool en prismes à six pans, fusibles à 195 degrés (Markownikow).

La *combinaison argentique :*

$$C^4H^3O^2AzHAg,$$

est en houppes cristallines.

Cette combinaison est obtenue avec l'oxyde d'argent fraîchement précipité. On a :

$$\text{Éq...}\quad C^4H^3O^2.AzH^2 + AgO = HO + C^4H^3O^2.AzHAg.$$
$$\text{At...}\quad 2(C^2H^3O.AzH^2) + Ag^2O = H^2O + 2(C^2H^3O.AzHAg).$$

Chlorhydrates d'acétamide. — On connaît :

1° Éq... $2(C^4H^3O^2.AzH^2).HCl.$
At... $2(C^2H^3O.AzH^2),HCl.$

Ce corps se forme quand on dirige un courant de gaz chlorhydrique dans une solution éthéro-alcoolique d'acétamide.

Il cristallise dans l'alcool en larges cristaux.

La chaleur le décompose en triacétodiamide, acédiamine, acide acétique, chlorure acétique et sel ammoniac.

Quand on chauffe, en effet, en tube scellé, du chlorhydrate d'acétamide, il commence par fondre ; entre 180 et 200 degrés il se sépare un corps solide et à l'ouverture du tube on ne constate aucun dégagement gazeux. Si l'on distille le produit au bain d'huile, un liquide acide passe d'abord ; c'est du chlorure acétique, de l'acétonitrile et de l'acide acétique cristallisable. Il distille ensuite un corps qui, par le refroidissement, se solidifie ; c'est ou un mélange à équivalents égaux d'acétamide et de diacétamide ou un triacétodiamide :

$$\text{At...}\quad (C^2H^3O)^3H^3Az^2 = Az^2 \begin{cases} H^3 \\ (C^2H^3O)^3 \end{cases}$$

(voy. *Triacétodiamide*). Il reste un corps brunâtre.

L'acétamide chauffé dans un courant de gaz chlorhydrique donne la même réaction. Le résidu, peu volatil, cède à l'alcool le chlorhydrate d'une base énergique et il reste du chlorhydrate d'ammoniaque. Cette base est l'*acétodiamine*, éq. $C^4H^6Az^2$:

$$\text{At...}\quad C^2H^6Az^2 = [CH^3.C(AzH)]AzH^2.$$

2° Éq... $C^4H^3O^2.AzH^2.H.Cl,$
At... $C^2H^3O.AzH^2.HCl,$

obtenu par Pinner et Klein (*Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. X, p. 1896).

AZOTATE D'ACÉTAMIDE.

Éq... $C^4H^3O^2.AzH^2.AzHO^6.$
At... $C^2H^3O.AzH^2.AzHO^3.$

Produit obtenu par Franchimont en cristaux à réaction très acide, fusibles à 98 degrés, hygroscopiques, peu solubles dans l'éther, assez solubles dans le chloroforme.

Chauffé, il se dédouble en acide azotique, protoxyde d'azote, acide acétique et gaz carbonique.

L'acide azotique concentré le décompose conformément à l'équation suivante :

$$C^4H^3O^2.AzH^2.AzHO^6 = Az^2O^2 + C^4H^4O^4 + H^2O^2.$$

DÉRIVÉS DE L'ACÉTAMIDE PAR SUBSTITUTION D'UN HALOGÈNE A L'HYDROGÈNE DU GROUPE AzH^2.

On peut avoir un acétamide dans lequel H est remplacé par Cl. Théoriquement, ce corps peut dériver de l'acide monochloracétique ou de l'acide acétique et de l'amidogène chloré, soit :

$$C^4H^2ClO^2.AzH^2$$
$$\text{et} \quad C^4H^3O^2.AzHCl.$$

Le premier est le *chloracétamide*, le second est l'*acétochloramide;* c'est ce dernier corps et les composés analogues que nous examinerons ici. Le chloracétamide a sa place aux amides de l'acide acétique chloré.

On peut prévoir de même les composés :

$C^4HCl^2O^2.AzH^2$...... bichloracétamide,
te $C^4H^3O^2.AzCl^2$........ acéto-bichloramide.

Le brome donnerait de même :

$$C^4H^2BrO^2.AzH^2 \quad \text{et} \quad C^4H^3O^2.AzHBr,$$
$$C^4HBr^2O^2.AzH^2 \quad \text{et} \quad C^4H^3O^2AzBr^2.$$

Enfin, on pourrait supposer, sans développer davantage les hypothèses :

$$C^4H^2BrO^2.AzHBr,$$

isomère des deux derniers composés bromés.

Ces composés seraient donc :

Le monobromacétamide et l'acétomonobromamide ; le dibromacétamide et l'acétodibromamide, et enfin le bromoacétomonobromamide.

ACÉTOCHLORAMIDE.

Éq... $C^4H^4ClAzO^2$.
At... $C^2H^4ClAzO = C^2H^3O.AzHCl$.

Formation. — 1° On fait réagir un courant de chlore sur de l'acétamide fondu (Hofmann).

2° On fait réagir l'acide chlorhydrique sur l'acétobromamide (Hofmann) :

$$2(C^4H^3O^2.AzHBr) + HCl = C^4H^3O^2.AzH^2 + C^4H^3O^2.AzHCl + Br^2.$$

Propriétés. — Ce corps est solide ; il fond à 110 degrés, tandis que son isomère, le chloracétamide, fond à 116 degrés (Bauer) ou à 119°,5 (Menschutkin); il est

soluble dans l'éther et décomposable par l'acide chlorhydrique en acétamide et chlore :

$$C^4H^3O^2.AzHCl + HCl = C^4H^3O^2.AzH^2 + Cl^2.$$

Il est en tous points comparable à l'acétobromamide.

ACÉTOBROMAMIDE.

Éq... $C^4H^4BrAzO^2$.
At... $C^2H^4BrAzO = C^2H^3O.AzHBr$.

Ce corps, isomère avec le monobromoacétamide $C^4H^2BrO^2.AzH^2$, a été obtenu par Hofmann (Hofmann, *Berich. d. deut. chem. Gesell.*, 1881, p. 2725; 1882, p. 407).

Formation. — On fait réagir un mélange, à poids moléculaires égaux, d'acétamide et de brome dissous dans une solution de potasse, c'est-à-dire d'hypobromite de potasse.

L'action du brome en solution alcaline sur l'acétamide demande à être examinée avec soin, la formation de différents corps étant possible.

Hofmann a constaté, en effet, que dans l'action du brome sur l'acétamide, il se forme de la *méthylacétylurée*, par l'union de deux molécules d'acétamide en présence d'un équivalent de brome. Il explique ce passage de l'acétamide à une urée par la formation d'une série de produits réagissant les uns sur les autres. Le premier terme de cette série serait un produit d'addition pure et simple, l'acétamide, produit incomplet, se combinant avec le brome pour donner un produit peu stable, qu'il n'est même pas possible d'analyser.

Par digestion d'un équivalent de brome et d'une molécule d'acétamide en présence de la potasse, il se forme une matière cristalline, l'acétobromamide $C^4H^4BrAzO^2 = C^4H^3O^2.AzHBr$.

L'acétobromamide, réagissant sur une nouvelle molécule d'acétamide, donne une urée substituée par perte d'une molécule d'acide bromhydrique :

$$\underbrace{C^4H^4BrAzO^2}_{\text{Acétobromamide}} + \underbrace{C^4H^5AzO^2}_{\text{Acétamide.}} = \underbrace{2(C^4H^4AzO^2)}_{\text{Urée substituée.}} + HBr.$$

$$\text{Car } 2(C^4H^4AzO^2) = \underbrace{C^2H^2(C^2H^3)(C^4H^3O^2)Az^2O^2}_{\text{Méthylacétylurée.}}.$$

Par action du brome sur l'acétobromamide, il y aura formation d'acétodibromamide :

$$\underbrace{C^4H^3O^2.AzHBr}_{\text{Acétobromamide.}} + Br^2 = \underbrace{C^4H^3O^2.AzBr^2}_{\text{Acétodibromamide.}} + HBr.$$

Ce dernier corps peut être considéré comme dérivant du bromure d'azote $AzBr^3$, dans lequel un atome d'hydrogène est remplacé par de l'acétyle :

$$Az\left\{\begin{array}{l}Br\\Br\\Br\end{array}\right. \qquad Az\left\{\begin{array}{l}Br\\Br\\C^4H^3O^2.\end{array}\right.$$

C'est en vertu de cette manière de voir que l'on a écrit :

$$C^4H^3O^2.AzHBr,$$
$$C^4H^3O^2.AzBr^2,$$

ce qui montre la différence qui existe en effet entre

$$C^4H^3O^2.AzHBr \quad \text{et} \quad C^4H^2BrO^2.AzH^2,$$
$$C^4H^3O^2.AzBr^2 \quad \text{et} \quad C^4HBr^2O^2.AzH^2.$$

Revenons maintenant aux propriétés de l'acétobromamide.

Propriétés. — Cet amide cristallise dans l'éther en tables prismatiques droites.

Hydraté, soit $C^4H^3O^2AzHBr + H^2O^2$, il fond entre 70 et 80 degrés ; anhydre à 108 degrés.

Il est assez soluble dans l'éther.

L'eau le décompose à l'ébullition en acétamide, brome, acide hypobromeux, méthylacétylurée et méthylamine.

Avec le carbonate d'argent, on a :

$$2C^4H^4BrAzO^2 + C^2Ag^2O^6 = \underbrace{2(C^2H^3.AzC^2O^2)}_{\text{Méthylcarbimide.}} + C^2O^4 + 2AgBr + H^2O^2.$$

Avec l'ammoniaque :

$$3C^4H^4BrAzO^2 + 2AzH^3 = 3C^4H^5AzO^2 + 3HBr + Az^2.$$

Avec l'aniline, on a de l'acétanilide, de la tribromaniline, mais pas de dégagement d'azote.

Avec l'acide chlorhydrique, on a de l'acétochloramide.

Hofmann a encore obtenu un composé sodique en cristaux plats, rectangulaires, lequel peut être considéré comme un bibromure d'un sel de l'acétobromamide, soit $C^4H^3O^2, AzMBr, Br^2$.

Ce composé, $C^4H^3O^2.AzMBr.Br^2 + H^2O^2$, s'est formé en faisant réagir des molécules égales d'acétamide et de brome en présence de soude concentrée. Il est décomposé par l'eau en donnant l'acétodibromamide.

ACÉTODIBROMAMIDE.

Éq... $C^4H^3Br^2AzO^2$.
At... $C^2H^3O.AzBr^2$.

Corps isomère du bibromacétamide, $C^4HBr^2O^2.AzH^2$.

Formation. — 1° Par action d'une molécule de brome en présence de potasse sur une solution étendue d'acétobromamide (Hofmann);
2° Par action de l'eau sur le bibromure d'acétobromamide iodé.

Propriétés. — Corps en aiguilles ou en cristaux plats jaunes, fusibles à 100 degrés, volatils en se décomposant partiellement à plus haute température; décomposable par l'eau bouillante et fournissant, entre autres produits, de l'acide hypobromeux. Il présente un certain nombre de propriétés communes avec l'acétobromamide.

DÉRIVÉS ALCOOLIQUES DE L'ACÉTAMIDE

MÉTHYLACÉTAMIDE.

Éq... $C^6H^7AzO^2$.
At... $C^3H^7AzO = C^2H^3O.AzH.CH^3$.

Il résulte de l'action de l'éther acétique sur une dissolution de méthylamine à 150 degrés;

Ou encore se forme, avec d'autres produits, par la distillation sèche de la méthylacétylurée.

Le méthylacétamide cristallise en longues aiguilles, fusibles à 28 degrés, volatiles à 206 degrés.

L'*azotate* est en grands cristaux anhydres, à six pans, fusibles à 58 degrés, et décomposables par l'acide azotique, à 1°,52, en protoxyde d'azote, acide acétique, éther nitrique et eau (Franchimont).

DIMÉTHYLACÉTAMIDE.

Éq... $C^8H^9AzO^2$.
At... $C^4H^9AzO = C^2H^3O.Az(CH^3)^2$.

Cet amide se produit en faisant réagir, dans l'éther, la diméthylamine et le chlorure acétique (Franchimont).

Corps liquide, densité 0,9405 à 20 degrés; volatil à 165°,5 sous la pression de 754 millimètres.

Il résiste mieux à l'acide azotique à 1°,52 que l'amide monométhylé, car à froid il n'y a pas décomposition immédiate ; à la longue, il se forme de l'acide acétique et de la dinitrométhylamine.

ÉTHYLACÉTAMIDE.

Éq... $C^6H^9AzO^2$.
At... $C^4H^9AzO = C^2H^3O.AzH.C^2H^5$.

L'éthylacétamide a été obtenu par M. Wurtz, en 1850, en faisant réagir l'éthylamine et l'éther acétique.

Ou encore, il est obtenu par l'éther éthylcyanique (éthylcarbimide) et l'acide acétique (Wurtz) :

$$\underbrace{C^6H^4AzO^2}_{\text{Éther cyanique.}} + C^4H^4O^4 = C^2O^4 + \underbrace{C^8H^9AzO^2}_{\text{Éthylacétamide.}}$$

Les deux corps réagissent à la température ordinaire.

Préparation. — L'éther éthylacétique se dissout facilement dans l'éthylamine aqueuse ; la solution, évaporée au bain-marie d'abord, puis dans le vide, se concentre peu à peu, en laissant un résidu sirupeux qui refuse de cristalliser.

Quand on a recours au second procédé de formation pour obtenir l'éthylacétamide, après réaction, on soumet le mélange à la distillation, et l'on recueille ce qui passe vers 200 degrés.

Propriétés. — L'éthylacétamide est un liquide sirupeux qui bout à 205 degrés, dont la densité à 4°,5 est égale à 0,942. Il est soluble dans l'eau et l'alcool.

La potasse à chaud se transforme en acétate et éthylacymine. L'acide phosphorique anhydre se charbonne. Le perchlorure de phosphore réagit violemment sur cet amide, en donnant un corps basique dont la formule est $C^{16}H^{15}ClAz^2$.

A l'éthylacétamide se rattache le *chloréthylacétamide :*

Éq... $C^8H^4ClAzO^2$,
At... $C^4H^8ClAzO = C^2H^3O.Az.Cl.C^2H^5$,

obtenu par l'action du chlore à froid sur l'éthylacétamide. C'est un corps huileux, non volatil, instable, facilement soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Dans les mêmes conditions, le brome ne paraît pas donner de produit analogue.

DIÉTHYLACÉTAMIDE.

Éq... $C^{12}H^{13}AzO^2$.
At... $C^6H^{13}AzO = C^2H^3O.Az(C^2H^5)^2$.

Liquide dont la densité est égale à 0,9248 à 8°,5, volatil à 185-186 degrés (Wallach, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CCXIV, p. 235).

DIACÉTAMIDE.

Éq... $C^8H^7AzO^4$.
At... $C^4H^7AzO^2 = (C^2H^3O)^2AzH$.

Le diacétamide a été obtenu d'abord par Strecker.

Formation. — 1° Chauffez à 200 degrés de l'acétonitrile et de l'acide acétique (Gautier, Kekulé).

2° Chauffez de l'acétamide dans un courant de gaz chlorhydrique sec (Strecker).

3° Chauffez de la méthylacétylurée avec de l'acide acétique anhydre (Hofmann).

4° Décomposez le triacétodiamide par l'acide chlorhydrique (Strecker).

Propriétés. — Cristaux incolores, obtenus au moyen de l'éther.

Point de fusion, 59 degrés (Fittig), 74-75 degrés (Wickelhaus).

Point d'ébullition, 210-212 degrés ou 210-215 degrés.

Chauffé avec le chlorure de zinc ou l'anhydride phosphorique, il donne de l'acétonitrile et de l'acide acétique.

Ce corps a une réaction neutre, est très soluble dans l'eau, plus soluble dans l'éther ordinaire et dans l'éther de pétrole que l'acétamide. Il ne se combine pas aux acides ; c'est du reste une règle générale que plus le nombre d'atomes d'hydrogène de l'ammoniaque remplacés par des radicaux acides est grand, plus la fonction acide a tendance à apparaître dans les amides; ou plus généralement et plus exactement, moins la tendance à manifester des propriétés basiques est appréciable.

A chaud, les acides le décomposent en acide acétique et ammoniaque.

En vertu de ses tendances à jouer le rôle de corps acide, au contact d'une solution alcaline de potasse ou de soude, il dégage de la chaleur; ce dégagement calorifique est très marqué, ce qui ne se produit pas avec l'acétamide.

L'acide azotique concentré l'attaque ; il y a dégagement de beaucoup de protoxyde d'azote (Franchimont).

Malgré les tendances du diacétamide à jouer le rôle d'acide, il existe un composé qui paraît être un *chlorhydrate de diacétamide :*

Éq... $C^8H^8ClAzO^4 = C^8H^7AzO^4.HCl$,
At... $C^4H^8ClAzO^2 = (C^2H^3O)^2AzH.HCl$,

et qui résulte de l'action du chlore sur le diacétamide.

DÉRIVÉS ALCOOLIQUES DU DIACÉTAMIDE

MÉTHYLDIACÉTAMIDE.

Éq... $C^{10}H^9AzO^4$.
At... $C^5H^9AzO^2 = (C^2H^3O)^2AzCH^3$.

Cet amide résulte de l'action à chaud de l'acide acétique anhydre sur la méthylacétylurée, sa production s'accompagnant de formation de diacétamide et de méthylcarbimide (Hofmann) :

$$\underbrace{C^2H^2(C^2H^3)(C^4H^3O^2)Az^2O^2}_{\text{Méthylacétylurée.}} + \underbrace{C^8H^6O^6}_{\text{Anhydre acétique.}} =$$

$$\underbrace{(C^4H^3O^2)^2Az.C^2H^3}_{\text{Méthyldiacétamide.}} + C^2O^4 + (C^4H^3O^2)^2AzH + C^4H^4O^4.$$

Liquide, bouillant à 192 degrés, miscible à l'eau ; reproduisant ses générateurs avec l'acide chlorhydrique ; se décomposant partiellement avec l'aniline, d'où formation d'acétanilide et de méthylacétamide. Comme l'amide précédent, avec l'acide azotique à 1°,52, il produit beaucoup de protoxyde d'azote (Franchimont).

ÉTHYLDIACÉTAMIDE.

Éq... $C^{12}H^{11}AzO^4 = Az \left\{ \begin{array}{l} (C^4H^3O^2)^2 \\ C^4H^5. \end{array} \right.$
At... $C^6H^{11}AzO^2 = (C^2H^3O)^2Az.C^2H^5$.

La découverte de ce corps est encore due à M. Wurtz (1853).

Formation. — Il se forme au moyen de l'éther cyanique et de l'acide acétique anhydre : on fait réagir les deux corps en tubes scellés vers 180-200 degrés.

Préparation. — Après avoir chauffé à 180-200 degrés, on laisse refroidir les tubes, et à l'ouverture on constate un abondant dégagement de gaz carbonique :

$$C^6H^5AzO^2 + C^8H^6O^6 = C^2O^4 + C^{12}H^{11}AzO^4.$$

Le produit de la réaction est liquide et coloré ; on le rectifie. Le point d'ébullition s'élève rapidement à 190-192 degrés, température où passe l'éthyldiacétamide.

Propriétés. — Il constitue un liquide limpide, incolore, et neutre au tournesol, que la potasse dédouble en acétate et éthylamine. Il bout à 186-192 degrés. Sa densité à 20 degrés est égale à 1,0092 (Wurtz).

TRIACÉTAMIDE.

$$\text{Éq...}\quad C^{12}H^{9}AzO^{6}$$
$$\text{At...}\quad C^{6}H^{9}AzO^{3} = Az\left\{\begin{matrix} C^{2}H^{3}O \\ C^{2}H^{3}O \\ C^{2}H^{3}O. \end{matrix}\right. = (C^{2}H^{3}O)^{3}Az$$

Le triacétamide se forme quand on chauffe à 200 degrés de l'acétonitrile et de l'anhydre acétique (Wickelhaus).

Le rendement est très faible :

$$C^{8}H^{6}O^{6} + C^{2}H^{3}.C^{2}Az = Az\left\{\begin{matrix} C^{4}H^{3}O^{2} \\ C^{4}H^{3}O^{2} \\ C^{4}H^{3}O^{2}. \end{matrix}\right.$$

Il cristallise dans l'éther en cristaux petits, blancs, aiguillés, fusibles à 78-79 degrés.

Malgré la substitution de 3 résidus d'acide acétique aux 3H de l'ammoniaque, ce corps a une réaction neutre.

Il est peu stable et régénère facilement de l'acide acétique et de 'ammoniaque.

TRIACÉTODIAMIDE.

$$\text{Éq...}\quad C^{12}H^{12}Az^{2}O^{6}.$$
$$\text{At...}\quad C^{6}H^{12}Az^{2}O^{3} = (C^{2}H^{3}O)^{3}Az^{2}H^{3}.$$

Ce corps se forme :

1° En chauffant l'acétamide dans un courant de gaz chlorhydrique (Strecker);

2° En chauffant à 200 degrés le propionitrile avec un excès d'acide acétique (Gautier) :

$$2\,C^{4}H^{5}.C^{2}Az + 3\,C^{4}H^{4}O^{4} + H^{2}O^{2} = (C^{4}H^{3}O^{2})^{3}Az^{2}H^{3} + 2\,C^{6}H^{6}O^{4}.$$

Hypothèses sur la constitution de cet amide. — Quelle est la formule de constitution de ce corps? On remarque immédiatement qu'une formule de constitution, en harmonie avec les principes admis, n'est possible qu'en admettant qu'ici l'azote est pentatomique, soit :

$$\begin{matrix} Az\left\{\begin{matrix} C^{2}H^{3}O \\ C^{2}H^{3}O \\ H \end{matrix}\right. \\ \| \\ Az\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ C^{2}H^{3}O, \end{matrix}\right. \end{matrix}$$

hypothèse qu'il n'y a point lieu d'écarter.

Mais certains chimistes ont conservé des doutes, en remarquant que

$$\underbrace{(C^2H^3O)^2HAz}_{\text{Diacétamide.}} + \underbrace{(C^2H^3O)AzH^2}_{\text{Acétamide.}} = \underbrace{(C^2H^3O)^3Az^2H^3}_{\text{Triacétamide.}}.$$

De plus la considération des points d'ébullition de l'acétamide, du diacétamide et de l'acétodiamide montre que le point d'ébullition du triacétodiamide est moyen entre ceux des deux autres amides, si l'on admet 217 degrés.

Propriétés. — Le triacétodiamide cristallise en aiguilles fusibles à 212-217 degrés, décomposables par les alcalis caustiques à la façon des amides.

Le gaz chlorhydrique agissant sur une dissolution éthérée de triacétodiamide donne du chlorhydrate d'acétamide qui précipite, tandis que le diacétamide reste en dissolution. Cette réaction permet encore de supposer que le triacétodiamide pourrait bien être un mélange d'acétamide et de diacétamide.

Aux acétamides se rattachent des amidines. Citons les suivantes :

DIACÉTYLMÉTHÉNYLAMIDINE.

$$\text{Éq...}\ C^{10}H^8Az^2O^4 = 2\,C^4H^2O^2(C^2H^4Az^2).$$
$$\text{At...}\ C^5H^8Az^2O^2 = C^2H^2Az^2(C^2H^3O)^2.$$

(Voy. *Alcalis organiques artificiels*, p. 125, par M. Bourgoin.)

TRIACÉTYLFORMAMIDE.

$$\text{Éq...}\ C^4H^2Az^3(C^4H^3O^2)^3.$$

$$\text{At...}\ C^2H^2Az^3(C^2H^3O)^3 = \begin{matrix} CH \diagup Az.C^2H^3O \\ \quad \rangle Az \\ CH \diagdown Az(C^2H^3O)^2. \end{matrix}$$

(Voy. *Alcalis artificiels*, p. 125 et 126.)

ANHYDRODIACÉTYLÉTHÉNYLAMIDINE.

$$\text{Éq...}\ C^{12}H^8Az^2O^2.$$

$$\text{At...}\ C^6H^8Az^2O = CH^3.C \begin{matrix} \diagup Az.C.CH^3 \\ \quad \diagdown\!\diagdown \\ \diagdown AzH.CO.CH. \end{matrix}$$

(Voy. *Alcalis artificiels*, p. 127.)

On conçoit qu'il est possible de rattacher ici d'autres bases, on en trouvera l'étude détaillée à l'article *Alcalis artificiels.*

Amides des acides acétiques chlorés, bromés et iodés.

ACÉTAMIDES CHLORÉS OU CHLORACÉTAMIDES.

Les dérivés chlorés de l'acide acétique se conduisent vis-à-vis de l'ammoniaque comme l'acide acétique, en donnant des amides correspondant à l'acétamide.

MONOCHLORACÉTAMIDE.

Éq... $C^4H^4ClAzO^2 = C^4H^2ClO^2.AzH^2$.
At... $C^2H^4ClAzO = C^2H^2ClO.AzH^2$ ou $CH^2Cl.CO.AzH^2$.

SYN. — *Chloracétamide; Acétamide chloré.*

Il importe de ne point confondre cet amide avec son isomère $C^4H^3O^2,AzHCl$, l'acétochloramide.

Formation. — Le monochloracétamide se forme :

1° En faisant réagir l'ammoniaque sur l'éther monochloracétique ou monochloracétate d'éthyle (M. E. Willm);

2° En dirigeant du gaz ammoniac sec sur du chlorure acétique monochloré.

Préparation. — 1° On mélange, sans agiter, 1 volume d'éther chloracétique et 2 volumes d'ammoniaque concentrée. On laisse en contact, et, au bout de vingt-quatre heures, on sépare la masse cristalline formée ; on la fait cristalliser dans le moins d'eau possible.

2° Quand on a recours au second procédé de formation, il importe de bien refroidir l'éther chloracétique.

Propriétés. — Le monochloracétamide est soluble dans l'eau, 10 parties en dissolvent 1 partie à 24 degrés; dans l'alcool, 10,5 parties d'alcool absolu à 24 degrés en dissolvent 1 partie ; il est peu soluble dans l'éther.

Il cristallise en larges lames brillantes du système monoclinique dans la solution alcoolique ; ces cristaux fondent à 119°,5 (Menschutkine, Jermolajeff), à 115 degrés (Bauer). Il bout à 224-225 degrés sous la pression de 743 millimètres en se décomposant partiellement.

Le sulfure d'ammonium transforme le monochloracétamide en sulfacétamide (Schultze).

Le brome et la potasse le transforment en chlorométhylchloracétylurée.

Cet amide donne un sel mercurique cristallisant en aiguilles, insolubles dans l'eau froide et très peu solubles dans l'eau bouillante.

Dans la réaction, quand on met en présence 1 molécule de chloracétamide,

1 molécule de brome et 4 molécules de soude, il se produit un vif dégagement d'azote. Quand on se met dans les conditions nécessaires pour produire une urée, le composé chloré formé est fusible à 180 degrés, et paraît être, comme on l'a dit plus haut, une chloro-méthylacétylurée :

$$\text{At...}\quad CO\left\langle\begin{matrix} AzH(CH^2Cl) \\ AzH(C^2H^2ClO), \end{matrix}\right.$$

mélangée d'une urée méthylacétique hydroxylée. Les acides, les alcalis, l'eau sous pression, donnent, en effet, naissance aux produits indiqués dans l'équation :

$$C^2O^2Az^2H^2.C^2H^2Cl.C^4H^2ClO^2 + 3H^2O^2 = C^4H^3ClO^4 + HCl + C^2O^4 + 2AzH^3 + C^2H^2O^2.$$

(A. W. Hofmann, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XVIII, p. 2734; *Bull. chim.*, t. XLVI, p. 359.)

DICHLORACÉTAMIDE.

Éq... $C^4H^3Cl^2AzO^2$.
At... $C^2H^3Cl^2AzO = C^2HCl^2O,AzH^2$.

Amide résultant de l'action de l'ammoniaque alcoolique sur l'éther éthyldichloracétique (Geuther).

Il se forme encore quand on agite avec de l'ammoniaque aqueuse une solution concentrée de la combinaison à équivalents égaux de chloral et d'acide cyanhydrique (Pinner).

Grands prismes monocliniques, solubles dans l'alcool, l'éther et l'eau chaude; fusibles à 96 ou 98 degrés; bouillant sans décomposition à 233-234 degrés sous la pression de 745 millimètres (Bisschoppinck, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. VI, p. 731; *Bull. chim.*, t. XX, p. 451).

Wallach par action, sur cet amide, du perchlorure de phosphore a obtenu un composé instable auquel il attribue la formule atomique $CHCl^2,CCl : Az.POCl^2$.

Au dichloracétamide on peut rattacher le *dichloracététhylamide:*

Éq... $C^8H^7Cl^2AzO^2$,
At... $C^4H^7Cl^2AzO = C^2HCl^2O.AzH(C^2H^5)$,

en cristaux fusibles à 59 degrés, bouillant à 225-227 degrés. Ce corps est soluble dans les dissolvants neutres ordinaires.

Avec le perchlorure de phosphore il donne un *chlorure :*

$$C^2HC^2Cl^2.C^2Cl^2,Az(C^4H^5)PO^2Cl^2,$$

bouillant à 140-150 degrés ; et un *imidochlorure :*

$$C^2HCl^2.C^2Cl.Az(C^4H^5),$$

bouillant à 161-164 degrés, décomposable par l'eau en donnant du dichloracététhylamide.

TRICHLORACÉTAMIDE.

Éq... $C^4H^2Cl^3AzO^2$.
At... $C^2H^2Cl^3AzO = (C^2Cl^3O)AzH^2$.

Formation. — 1° On fait réagir le gaz ammoniac sec sur le chlorure de trichloracétyle.

2° On l'obtient encore par réaction de l'ammoniaque sur le formiate de méthyle perchloré, l'acétate, le carbonate, l'oxalate ou le succinate.

Préparation. — Le procédé à utiliser de préférence pour la préparation de cet acide est l'action de l'ammoniaque sur l'éther trichloracétique.

Propriétés. — Corps en paillettes nacrées, très blanches ; en prismes droits à base rectangulaire par évaporation lente de sa solution éthérée.

Odeur agréable, saveur sucrée.

Corps peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool et dans l'éther, fusible à 135-136 degrés, brunissant vers 200 degrés, et distillant sans altération à 238-240 degrés.

L'ammoniaque le dissout et donne du trichloracétate d'ammoniaque.

La potasse bouillante en dégage de l'ammoniaque, conformément à la réaction générale.

L'anhydride phosphorique transforme le trichloracétamide en trichloracétonitrile ou cyanure de trichlorométhyle C^4Cl^3Az :

$$C^4H^2Cl^3AzO^2 - H^2O^2 = C^4Cl^3Az.$$

Le trichloracétamide dans un flacon humide donne, par action du chlore, au bout de trois ou quatre jours, du tétrachloracétamide :

$$C^4H^2Cl^3AzO^2 + Cl^2 = \underbrace{C^4HCl^4AzO^2}_{\text{Tétrachloracétamide.}} + HCl,$$

c'est-à-dire du *trichloracétochloramide* $C^4Cl^3O^2.AzHCl$ (Steiner, *Ber. d. deut. chem. Gesell.*, t. XV, p. 1607).

Wallach a étudié l'action du perchlorure de phosphore sur le trichloracétamide, il admet la formation du composé :

Éq... $C^4Cl^6AzPO^2 = C^2Cl^3.C^2Cl.Az.PO^2Cl^2$,
At... $CCl^3.CCl = Az - POCl^2$.

Il est en masse cristalline, d'aspect foliacé, fusible à 79-81 degrés, volatil à 255-259 degrés et très instable (*Ann. d. Chem. u. Pharm.*, t. CLXXXIV, p. 23).

Wallach appelle ce corps *chloro-phosphoryl-tétrachloréthylidénimide.*

Quand on le chauffe, il émet des vapeurs très irritantes.

Il est tellement peu stable que quand on le fait recristalliser dans la benzine, il se détruit, en fournissant, entre autres produits, de l'acétonitrile trichloré (Wallach, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. VIII, p. 299; *Bull. chim.*, t. XXIV, p. 292).

TRICHLORACÉTYLÉTHYLAMIDE.

Éq... $C^8H^6Cl^3AzO^2$.
At... $C^4H^6Cl^3AzO = CCl^3.CO.AzH(C^2H^5)$.

Formation. — Il se forme comme le composé précédent, c'est-à-dire le trichloracétamide, en remplaçant dans la préparation le gaz ammoniac sec par l'éthylamine.

Propriétés. — Grands cristaux plats, fusibles à 74 degrés, insolubles dans l'eau froide, facilement solubles dans l'alcool, l'éther et le chloroforme.

Ce corps bout, mais avec une faible décomposition, à 229-230 degrés.

Avec le perchlorure de phosphore, il donne un chlorure imidé que l'eau décompose (Wallach, Kamenski, *Ann. d. Chem. u. Phar.*, t. CCXIV, p. 225).

TÉTRACHLORACÉTAMIDE.

Éq... $C^4HCl^4AzO^2$.
At... $C^2HCl^4AzO = C^2Cl^3O.AzHCl$.

SYN. — *Trichloracétochloramide.*

Ce nom a été donné au composé qui résulte de l'action du chlore sur le trichloracétamide humide (Cloëz).

En réalité, ce corps doit être nommé trichloracétochloramide, comme l'indique sa formule de constitution, éq. $C^4Cl^3O^2,AzHCl$, formule qui est du reste la seule possible.

Ce corps a encore été nommé acide chloracétamique.

Propriétés. — Longues aiguilles prismatiques incolores, inodores, douées d'une saveur désagréable.

Chauffé, il fond, puis distille sans décomposition.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et très soluble dans l'éther; volatil avec la vapeur d'eau, fusible à 121 degrés.

C'est un acide monobasique.

L'ammoniaque et la potasse s'y combinent à froid en donnant des combinaisons cristallisées. A l'ébullition, la potasse en dégage de l'ammoniaque et donne un mélange de carbonate et de chlorure de potassium.

ACETAMIDES BROMÉS.

BROMACÉTAMIDE.

Éq... $C^4H^2BrO^2.AzH^2$.
At... $C^2H^2BrO.AzH^2$.

Il se forme par action de l'ammoniaque vers zéro, sur l'éther éthylbromacétique (Kessel).

Cristaux fusibles à 165 degrés, solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

DIBROMACÉTAMIDE.

Éq... $C^4H^3Br^2AzO^2$.
At... $C^2H^3Br^2AzO = C^2HBr^2O.AzH^2$.

Formation. — 1° On fait agir l'ammoniaque sur l'acétone pentabromé. Cet acétone pentabromé est identique avec le bromoxaforme de M. Cahours, et est aussi obtenu par action du brome sur l'acétate de méthyle impur renfermant de l'acétone (Grimaux, *Bull. chim.* [2], t. XXII, p. 22).

2° On traite l'éther dibromacétique par l'ammoniaque alcoolique bouillante.

3° Il se forme encore dans l'action du brome sur l'asparagine; il y a aussi production de tribromacétamide (Guareschi).

Préparation. — Le second procédé de formation semble devoir être utilisé comme procédé de préparation.

Propriétés. — Aiguilles ou prismes incolores, fragiles et brillants, fusibles à 135 ou à 156 degrés, d'après Schäffer (*Bull. de la Soc. chim.*, 1871, t. XV, p. 215).

TRIBROMACÉTAMIDE.

Éq... $C^4Br^3O^2.AzH^2$.
At... $C^2Br^3O.AzH^2$.

Formation. — 1° Se forme en même temps que le dibromacétamide dans le troisième procédé de formation de cet amide;

2° Par action du gaz ammoniac sur l'acétone perbromé.

Propriétés. — Cristaux fusibles à 120-121 degrés, sublimables; décomposables facilement par la potasse avec production de bromoforme; présentant dans les différents dissolvants une faible solubilité.

ACÉTAMIDES IODÉS.

IODOACÉTAMIDE.

Éq... $C^4H^2IO^2.AzH^2$.
At... $C^2H^2IO.AzH^2$.

Il se forme par le contact d'une solution alcoolique de chloracétamide et d'iodure alcalin; on doit attendre quelques jours. L'iodure doit être mis en cristaux, et l'on peut évaporer après un contact minimum de vingt-quatre heures; pendant ce temps on agite plusieurs fois le mélange.

Il cristallise dans l'eau en prismes fusibles à 157 degrés (Menschutkin et Jermolayeff).

DIIODOACÉTAMIDE.

Éq... $C^4HI^2O.^2AzH^2$.
At... C^2HI^2O,AzH^2.

Formation. — 1° On mêle l'éther biiodoacétique avec une solution concentrée d'ammoniaque (Perkin et Duppex).

2° On fait réagir une solution alcoolique d'iode sur le diazoacétamide (Curtuis).

Propriétés. — Cristaux jaune pâle, peu solubles dans l'alcool même chaud, insolubles dans l'eau.

Ces cristaux, chauffés, sont encore jaunes à 170 degrés; ils deviennent blancs à 198 degrés, et fondent en se décomposant à 201-202 degrés.

Cet amide résiste assez bien à l'action de l'acide chlorhydrique, même chaud, et à l'action d'une lessive de potasse.

ACÉTAMIDES CHLOROBROMÉS.

Cech et Steiner ont obtenu un *chlorobromacétamide* $C^4HClBrO^2.AzH^2$ par action de l'ammoniaque sur l'éther chlorobromoacétique. Ce corps est en cristaux longs, fusibles à 126 degrés.

Le *dichlorobromoacétamide* $C^4Cl^2BrO^2.AzH^2$ est obtenu avec l'éther dichlorobromacétique et l'ammoniaque à froid. — Cristaux fusibles à 139 degrés, bouillant avec décomposition partielle à 253-255 degrés, solubles dans l'éther et dans l'alcool, insolubles dans le chloroforme (Neumeister).

Le *chlorodibromoacétamide* $C^4ClBr^2O^2.AzH^2$ cristallise dans l'alcool en tables quadratiques, fusibles à 125 degrés, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, très solubles dans l'éther (Neumeister).

CYANACÉTAMIDE.

Éq... $C^6H^4Az^2O^2$.
At... $C^3H^4Az^2O = CH^2(CAz)CO.AzH^2$.

Cet amide se forme par action de l'ammoniaque et de l'éther éthylcyanacétique (Hoff).

Il cristallise dans l'alcool, en cristaux fusibles à 105 degrés.

(Voy. *Acide cyanacétique.*)

DÉRIVÉS SULFURÉS DE L'ACÉTAMIDE.

SULFOCYANACÉTAMIDE.

Éq... $C^6H^4Az^2S^2O^2$.
At... $C^3H^4Az^2SO = CH^2(S.CAz).CO.AzH^2$.

On fait agir l'ammoniaque concentrée sur l'éther éthylsulfocyanacétique (Clässon).

Amide cristallisé en longues aiguilles, très peu soluble dans l'eau et dans l'alcool (voy. *Acide sulfocyanacétique*).

AMIDES SULFOACÉTIQUES.

Si dans l'acétamide $C^4H^5AzO^2$ on suppose O^2 remplacé par S^2, on aura $C^4H^5AzS^2$, composé nommé thioacétamide et différent du sulfacétamide.

La formule atomique du sulfacétamide est en effet :

$$S\begin{cases} CH^2.CO.AzH^2 \\ CH^2.CO.AzH^2. \end{cases}$$

Celle du thiocétamide est $C^2H^3S.AzH^2$.

Cet amide dérivant de l'acide $CH^3.CS.OH$.

THIOACÉTAMIDE.

Éq... $C^4H^3S^2,AzH^2$.
At... $CH^3.CS.AzH^2$.

Amide obtenu par Bernthsen en faisant réagir l'acétonitrile et l'hydrogène sulfuré (Bernthsen, *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, t. CXCXII, p. 46).

Il se présente en cristaux plats ou en prismes, assez solubles dans l'alcool et très solubles dans l'eau.

Ils fondent à 108 degrés. Cet amide est un corps très instable; il précipite cependant le sublimé en aiguilles cristallines, mais il abandonne son soufre aux solutions argentiques.

Les acides et les bases le décomposent en acide acétique, ammoniaque et acide sulfhydrique. Si dans le thioacétamide on suppose H remplacé par des vapeurs nitreuses, on a un dérivé du thioacétamide, le *nitrothioacétamide :*

$$\text{Éq...}\ C^4H^4Az^2O^4S^2,$$
$$\text{At...}\ CH^2(AzO^2).CS.AzH^2,$$

qui a été obtenu par Steiner en faisant réagir sur du fulminate de mercure sec, dans l'éther anhydre, du gaz hydrogène sulfuré également sec :

$$\text{Éq...}\ C^2(AzO^4)Hg^2Cy\ \text{ou}\ C^2(AzO^4)Hg^2C^2Az + 2H^2S^2 = Hg^2S^2 + C^4H^4Az^2O^4S^2.$$
$$\text{At...}\ C(AzO^2)Hg.CAz + 2H^2S = HgS + \underbrace{CH^2(AzO^2).CS.AzH^2}_{\text{Nitrothioacétamide.}}.$$

Il est en longs cristaux microscopiques, insolubles dans l'eau, solubles dans l'éther et dans l'alcool. Sous l'influence de la chaleur, il détone au-dessous de 100 degrés.

L'acide sulfhydrique décompose sa solution alcoolique en sulfocyanate d'ammonium, acide oxalique et soufre. L'eau le décompose et dégage du gaz carbonique; il se forme en même temps du sulfocyanate d'ammoniaque.

AMIDE SULFODIACÉTIQUE.

$$\text{Éq...}\ C^8H^8Az^2S^2O^8.$$
$$\text{At...}\ (AzH^2.CO.CH^2)^2.SO^2 = SO^2 \begin{cases} CH^2.CO.AzH^2 \\ CH^2.CO.AzH^2. \end{cases}$$

Ce corps, nommé aussi parfois sulfacétamide, ne doit point être confondu avec celui qui a été désigné sous le nom de thioacétamide $C^4H^3(AzH^2)S^2$. Il dériverait, non de l'acide, at. $S \begin{cases} CH^2.COOH \\ CH^2.COOH \end{cases}$, acide thiodiglycollique de Schulze, mais de l'acide, for. atom. $SO^2 \begin{cases} CH^2.COOH \\ CH^2.COOH. \end{cases}$

Formation. — On traite l'éther éthylique de cet acide par l'ammoniaque concentrée (Loven).

Propriétés. — Cristaux plats, blanc perlé, noircissant à 200 degrés sans fondre; peu solubles dans l'eau froide et facilement solubles dans l'eau chaude.

SULFACÉTAMIDE.

Un autre amide acétosulfuré serait :

$$\text{At...}\ S\begin{cases} CH^2.CO.AzH^2 \\ CH^2.CO.AzH^2. \end{cases}$$

C'est l'amide de l'acide acétique sulfuré, ou thiodiglycollique de Schulze. Il se forme par action d'une solution alcoolique de sulfure d'ammonium sur une solution alcoolique concentrée de chloracétamide :

$$\text{Éq...}\ 2(C^4H^4ClAzO^2) + 2(AzH^4S) = 2AzH^4Cl + S^2\begin{cases} C^4H^4AzO^2 \\ C^4H^4AzO^2. \end{cases}$$

On obtient une masse cristalline qu'on lave à l'alcool et qu'on fait recristalliser dans l'eau.

Ce corps fond en dégageant du sulfure d'ammonium. On peut, dans la préparation, remplacer le sulfure d'ammonium par l'hydrogène sulfuré, agissant sur une solution alcoolique ammoniacale de monochloroacétamide. Dans ce cas, les eaux mères renferment un autre amide, qui paraît être l'amide thioglycollique, en at. $CH^2.SH.CO.AzH^2$.

COMBINAISONS AVEC LES ALDÉHYDES.

L'acétamide s'unit aux aldéhydes, avec élimination d'eau. Mais tous les aldéhydes ne réagissent pas de même.

L'hydrure de benzoyle donne le benzylène-diacétyldiamide, l'aldéhyde ordinaire donne un composé de même constitution; mais la combinaison entre l'acétamide et le chloral s'effectue sans élimination d'eau.

ALDÉHYDACÉTAMIDE.

Éq... $C^{12}H^{12}Az^2O^4$.
At... $C^6H^{12}Az^2O^2 = CH^3.CH(AzH.C^2H^3O)^2$.

Pour obtenir ce corps, il suffit de chauffer de l'aldéhyde et de l'acétamide (Tawildarow, *Ber. d. deut. chem. Gesell.*, t. V, p. 477; *Bull. chim.*, t. XVII, p. 406).

Cristaux prismatiques volumineux, fusibles à 169 degrés.

Les acides décomposent ce composé amidé.

CHLORALACÉTAMIDE.

Éq... $C^8H^6Cl^3AzO^4$.
At... $C^4H^6Cl^3AzO^2 = CCl^3.CH.OH.AzH(C^2H^3O)$
ou $= C^2Cl^3OH.C^2H^3O.AzH^2$.

Formation. — 1° Par action de l'acétamide sur le chloral anhydre;
2° Par action du chloral ammoniac sur le chlorure acétique;
3° Par action du même composé sur l'anhydride acétique (Schiff).

Propriétés. — Tables rhombiques, cristallisant dans l'eau, fusibles à 156-157 degrés, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau bouillante, assez solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

Sous l'influence de la chaleur, à la distillation, il se décompose en ses générateurs (Wallach, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. V, p. 251; *Bull. chim.*, t. XVII, p. 406).

Le chlorure acétique à 120 degrés le transforme en chloraldiacétamide.

CHLORALDIACÉTAMIDE.

At... $CCl^3.CH(OC^2H^3O)AzH(C^2H^3O)$.

Formation. — Chauffez à 120 degrés un mélange de chlorure acétique et de chloralacétamide.

Propriétés. — Prismes fusibles à 117-118 degrés. Ce corps est assez instable, l'eau le décompose à chaud.

TRICHLORÉTHYLIDÈNE-DIACÉTAMIDE.

At... $CCl^3.CH(AzH.C^2H^3O)^2$.

Formation. — Ce composé résulte de l'action à chaud du chloral sur l'acétonitrile (Hübner, *Zeit. für Chem.*, 1871, p. 712; Hepp, *Ber. d. deut. chem. Gesell.*, t. X, p. 1651).

Propriétés. — Cristaux difficilement solubles dans l'eau et dans l'alcool. Chauffé, cet amide se sublime sans passer par l'état liquide.

Quand on traite ce corps en solution alcoolique par du cyanure de potassium, il se forme, en même temps que du chlorure de potassium et de l'acide cyanhydrique, une combinaison dont la formule, d'après R. Schiff, est $C^{28}H^{18}Cl^8Az^4O^{10}$. Cette combinaison fond à 120 degrés, est soluble dans l'eau chaude, dans l'alcool et dans l'éther froids. Elle est stable en présence d'eau bouillante, car il n'y a pas décomposition.

CHLORALDICHLORACÉTAMIDE.

Éq... $C^8H^4Cl^5AzO^4$.
At... $C^4H^4Cl^5AzO^2 = CCl^3.CH(OH).AzH.C^2HCl^2O$.

Corps formé avec le chloral et le dichloracétamide. Il cristallise dans l'eau en grands prismes, fusibles à 105 degrés, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

BROMALACÉTAMIDE.

Éq... $C^8H^6Br^3AzO^4$.
At... $C^4H^6Br^3AzO^2 = CBr^3.CH.OH.AzH.C^2H^3O$.

On chauffe du bromal et de l'acétamide.

Cristaux fusibles à 160 degrés; ils sont facilement solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Le *chlorodibromaldéhydacétamide*, préparé par Jacobsen et Neumeister, est obtenu de sa solution alcoolique en cristaux plats, fusibles à 158 degrés.

BUTYLCHLORALACÉTAMIDE.

At... $C^4H^5Cl^3O.AzH^2(C^2H^3O)$.

On chauffe : 1° le butylchloral et l'acétamide (Pinner); ou 2° le butylchloral-ammoniaque et l'anhydride acétique (Schiff, Tassinari). Petits cristaux plats, solubles dans l'alcool et presque insolubles dans l'eau. Les points de fusion indiqués pour ces cristaux sont loin de concorder, car, pour Pinner, ils fondent à 170 degrés, tandis que pour Schiff et Tassinari, ils fondent à 158 degrés.

NITRILE ACÉTIQUE.

ACÉTONITRILE.

Éq... C^4H^3Az.
At... $C^2H^3Az = CH^3-C \equiv Az$.

Syn. — *Cyanure de méthyle.*

Ce corps est isomère avec l'isocyanure de méthyle, nitrile méthylamiformique, ou méthylcarbylamine, dont la formule atomique est $CH^3—Az{=}C$ (voy. *Alcalis organiques artificiels*, p. 109.)

Formation. — 1° Ce nitrile se forme en même temps que se produisent certains goudrons;

2° On chauffe légèrement un mélange d'acétamide et d'anhydride phosphorique;

3° On chauffe de l'acétamide et du pentasulfure de phosphore;

4° On fait réagir l'acétate d'ammoniaque et l'anhydride phosphorique;

5° On distille du méthylsulfate de potasse et du cyanure de potassium;

6° On chauffe à 165 degrés l'acide cyanacétique, qui se décompose en gaz carbonique et acétonitrile.

Préparation. — On distille un mélange de 5 molécules d'acétamide et de 1 molécule de pentasulfure de phosphore. On lave le produit distillé avec une solution de soude et on le met en digestion avec de l'oxyde de plomb (Henry).

On peut chercher à retirer l'acétonitrile de certains benzols bruts, procédé qui peut être avantageusement appliqué; dans ce cas, on les distille. On mélange le produit distillé avec de l'alcool, puis avec du chlorure de calcium anhydre; finalement on rectifie sur de l'anhydride phosphorique (Delachanal, Vincent).

Propriétés. — Liquide incolore, bouillant à 81°,6-82 degrés; dont la densité est égale à 0,8052 à zéro, à 0,7896 à 15 degrés (Vincent, Delachanal). Le point d'ébullition est égal à 81°,6 (V. D.), ou à 81°,2-81°,4, sous la pression de 757^{mm},3; la densité est égale à 0,7157 à 81°,2 (Schiff).

La chaleur de combustion égale 312140 calories (Thomsen). Ce nitrile est miscible à l'eau; les sels le précipitent de cette solution.

Chauffé avec l'acide acétique à 200 degrés, il donne du diacétamide; chauffé avec l'anhydride acétique, il donne du triacétamide.

Il se combine directement avec l'acide bromhydrique sec ou avec l'acide iodhydrique, plus difficilement avec l'acide chlorhydrique (Gautier); il se combine de même directement avec 2 atomes de brome et avec certains chlorures métalliques. Il se décompose par ébullition avec la potasse caustique en ammoniaque et acétate de potasse, et donne de l'éthylamine par action de l'hydrogène à l'état naissant.

Avec le sodium, il donne de la cyanméthine et du cyanure de sodium.

Le mélange d'acétonitrile et d'esprit de bois ou d'alcool éthylique présente un point d'ébullition qui est le plus bas pour l'alcool méthylique quand on a 80 pour 100 d'alcool et 20 pour 100 d'acétonitrile : il est alors égal à 63°,7. Avec l'alcool éthylique, le point minimum d'ébullition répond à 56 pour 100 d'alcool éthylique et 44 pour 100 d'acétonitrile; il est alors égal à 72°,6. Les produits chlorés de substitution de l'acétonitrile, liquides incolores et à odeur pénétrante, s'obtiennent par distillation des acétamides chlorés et de l'acide phosphorique anhydre : on en parlera plus loin.

L'acétonitrile est susceptible de se combiner aux acides et aux sels. Ces combinaisons ont été étudiées par Henke, Engler et Hesse.

COMBINAISONS DE L'ACÉTONITRILE AVEC LES ACIDES ET LES SELS.

Parmi ces combinaisons, on doit remarquer les suivantes :

Bromhydrate d'acétonitrile.

$C^4H^3Az,2HBr$.

Sel en cristaux sublimables, fusible à 47-50 degrés.

Sesquibromhydrate d'acétonitrile.

$2C^4H^3Az.3HBr$.

Combinaison cristalline résultant de l'action de l'acide bromhydrique sur l'acétonitrile et s'opérant immédiatement à froid (A. Gautier, *Ann. de chim. et de phys.* [4], t. XVII).

Sesquiiodhydrate d'acétonitrile.

$2C^4H^3,Az.3HI$.

Corps cristallisé, formé comme le sel précédent (A. Gautier).

Cyanomercurate d'acétonitrile.

$C^4H^3Az.2[Hg^2(C^2Az)^2]$.

Sel en cristaux plats. Ce composé est instable. Il prend naissance quand on fait agir l'acétonitrile en vapeur sur le cyanure de mercure pulvérisé. A l'air humide ou dans le vide sulfurique, il perd son cyanure de méthyle. Il n'est point sublimable, car, pendant qu'une partie du composé se sublime, une autre portion se décompose. On a un résidu noir et un sublimé cristallisé blanc mélangé de mercure métallique.

Chloraurate d'acétonitrile.

$C^4H^3Az.AuCl^3$.

Bibromure d'acétonitrile.

Éq... $C^4H^3Az^2.Br^2$.
At... $C^2H^3Az^2Br^2 = CH^2Br.CAz.HBr$.

Il résulte de l'action du brome à 100 degrés sur l'acétonitrile, est cristallisé en prismes, sublimables à 68 degrés, et décomposables à l'air humide en ammoniaque, acide bromhydrique, acide acétique et dibromacétamide.

Quand on prépare ce corps, on doit chauffer en vases clos, pendant plusieurs jours, au bain-marie, 1 partie de cyanure de méthyle et 3 parties de brome (Engler, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CXXXIII, p. 137; t. CXLII, p. 69).

Combinaison avec le perchlorure d'antimoine.

$C^4H^3Az.SbCl^5$.

Elle est en cristaux sublimables.

Combinaison avec le trichlorure d'antimoine.

$C^4H^3Az.SbCl^3$.

Elle se forme par union directe des éléments avec une élévation de température considérable. C'est un corps cristallin blanc, sublimable sans altération.

Composé stannique.

$(C^4H^3Az)^2Sn^2Cl^4$.

On fait réagir le chlorure stannique sur l'acétonitrile.

Sel blanc, cristallin, sublimable en cristaux arborescents.

Composé titanique.

$(C^4H^3Az)^2Ti^2Cl^4$.

Il se prépare comme le composé stannique, et se présente en croûtes cohérentes, blanches, cristallines. Il est sublimable.

ACTION DE L'ACÉTATE DE POTASSIUM

ACÉTOXYACÉTONITRILE.

Éq... $C^4H^3(C^4H^2Az)O^4$.
At... $CAz.CH^2.O.COCH^3$.

Il résult de l'action du formène cyanochloré, éq. $C^2H^2Cl.C^2Az$, at. $CH^2Cl.CAz$, sur l'acétate de potassium dans l'alcool.

C'est un liquide incolore, d'odeur acétique, bouillant à 175 degrés, de densité égale à 1,1003.

L'acide chlorhydrique le transforme en acide acétique monochloré.

Il est soluble dans l'eau.

Son isomère, le cyanoformiate d'éthyle,

$$\text{At...}\quad CAz.COO.CH^2CH^3,$$

bout à 60 degrés plus bas (L. Henry, *Compt. rend.*, 1886, t. CII, p. 768).

ACTION DU SODIUM SUR L'ACÉTONITRILE

CYANMÉTHINE.

$$\text{Éq...}\quad C^{12}H^9Az^3.$$
$$\text{At...}\quad C^6H^9Az^3.$$

Ce composé s'obtient en faisant réagir l'acétonitrile et le sodium : il se forme en même temps dans cette réaction du formène.

La cyanméthine est une base isomère avec la triamidobenzine $C^{12}H^3(AzH^2)^3$ (voy. les *Triamidobenzines*, ALCALIS ORGANIQUES ARTIFICIELS, p. 1378; *Cyanméthine*, p. 1383).

A ce qui a déjà été dit, à l'article ALCALIS ORGANIQUES ARTIFICIELS, p. 1383 et suivantes, ajoutons ce qui suit :

La cyanméthine ou cyaméthine est un polymère du cyanure de méthyle ou acétonitrile :

$$3(C^4H^3Az) = C^{12}H^9Az^3.$$

Elle se forme non seulement dans les conditions indiquées ci-dessus, mais encore par action du chlorure acétique sur le cyanate de potasse (Cloëz, *Répert. de chimie pure*, 1860, p. 186) :

$$3(C^4H^3O^2Cl) + 3\,C^2AzKO^2 = 3\,KCl + 3\,C^2O^4 + C^{12}H^9Az^3.$$

La base de Cloëz n'a pas été analysée; la formule a été donnée par Cloëz d'après l'analogie qui existe entre la réaction qui lui donne naissance et celle qui donne naissance à la cyaphénine.

Préparation. — 1° G. Baeyer fait tomber goutte à goutte l'acétonitrile pur sur du sodium. Les deux tiers du poids de l'acétonitrile donnent de la cyaméthine.

2° Meyer donne le procédé de préparation suivant : On chauffe 6 parties de cyanure de méthyle et une partie de sodium sous une pression de 10 centimètres environ de mercure; on distille pour séparer l'excès de cyanure de méthyle; on dissout le résidu dans l'eau et l'on évapore la solution. La cyanméthine se sépare et on la fait cristalliser dans l'alcool (E. Meyer).

Propriétés. — Ce corps se présente en cristaux monocliniques, fusibles à 180-181 degrés et sublimables à plus haute température.

Il est très soluble dans l'eau, puisque 1 partie se dissout à 18 degrés

dans 0,64 partie d'eau; il est bien moins soluble dans l'alcool, car 1 partie se dissout dans 5,25 parties d'alcool.

L'acide nitreux transforme sa solution acétique en un sel dont la formule est $C^{12}H^{8}Az^{2}O^{2}$. $AzHO^{6}$. Le composé basique $C^{12}H^{8}Az^{2}O^{2}$, chauffé à 180 degrés avec de l'acide chlorhydrique concentré, régénère la cyanméthine.

La potasse fondante n'agit pas sur la cyanméthine. L'eau, à 200 degrés, la décompose partiellement en ammoniaque et acide acétique. Elle se combine directement au phénylcarbimide.

La cyanméthine jouit de propriétés basiques marquées et comme base se combine aux acides.

Sels de cyanméthine.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{12}H^{9}Az^{3}.HCl,$$

cristallise en aiguilles, solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, sublimables sans fondre au delà de 200 degrés, soit entre 210 et 250 degrés.

Le *chloroplatinate*,

$$(C^{12}H^{9}Az^{3}.HCl)^{2}PtCl^{4},$$

cristallise par refroidissement de sa solution dans l'eau chaude en longues aiguilles jaune d'or.

Ce sel est peu soluble dans l'éther alcoolisé et dans l'eau froide; il se dissout bien dans l'eau chaude.

L'*iodhydrate*,

$$C^{12}H^{9}Az^{3}.HI,$$

est en cristaux plats. Il est plus soluble dans les dissolutions neutres que le chlorhydrate.

A ce sel se rattache, en supposant H de l'acide iodhydrique remplacé par I, le *biiodure*,

$$C^{12}H^{9}Az^{3}I^{2},$$

en prismes rouges à quatre pans, insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Il existe encore un biiodure d'iodhydrate, $C^{12}H^{9}Az.HI.I^{2}$, et un tétraiodure, $C^{12}H^{9}Az,HI,I^{4}$; ce dernier iodure est absolument dépourvu de stabilité.

L'*azotate* cristallise en aiguilles anhydres, peu solubles dans l'eau.

L'*azoto-argentate*,

$$2(C^{12}H^{9}Az^{3})AgAzO^{6},$$

est un précipité. Ce précipité, soluble dans l'eau bouillante, se sépare en rhomboèdres par le refroidissement.

Le *sulfate neutre*, sel anhydre, cristallise très difficilement.

Le *sulfate acide* est en cristaux hygrométriques.

L'*oxalate neutre* renferme deux molécules d'eau.

De la cyanméthine dérive un composé chloré, la *chlorocyanméthine* :

$$C^{12}H^{8}ClAz^{3} + 3H^{2}O^{2},$$

qui est formée par action d'une solution de chlore sur une solution aqueuse de cyanméthine (Bayer).

(Voy. **Chlorocyaméthine**, ALCALIS ORGANIQUES ARTIFICIELS, p. 1383.)

La chlorocyaméthine donne un *dichlorure :*

$$C^{12}H^{8}ClAz^{3}.Cl^{2},$$

qui résulte de l'action d'un courant de chlore sur une solution chloroformique de cyaméthine (Keller).

Il cristallise dans l'alcool. Les cristaux sont sublimables et se subliment sans fondre à 200 degrés. L'ammoniaque lui enlève Cl^2 et le transforme en chlorocyaméthine. Quand on traite ce corp spar l'eau pour le faire recristalliser, on obtient du chlorhydrate de chlorocyanméthine. Quand on traite ce corps par l'eau pour le faire recristalliser, on obtient du chlorhydrate de chlorocyanméthine.

Quand on fait arriver de l'acide azoteux dans une solution acétique de dichlorure, on forme $C^{12}H^{7}ClAz^{2}O^{2},AzHO^{6}$.

Il existe aussi une **bromocyanméthine**, $C^{12}H^{8}BrAz^{3}$ (voy. ALCALIS ORGANIQUES ARTIFICIELS, p. 1384).

Bases dérivées de la cyanméthine.

1° Éq... $C^{12}H^{8}Az^{2}O^{2}$.
At... $C^{6}H^{8}Az^{2}O = C^{6}H^{7}Az^{2}OH$.

Par action de l'acide azoteux sur une solution acétique de cyanméthine on obtient l'azotate de cette base (E. Meyer), corps cristallisé et soluble dans l'eau. La base est en cristaux fusibles à 192 degrés, très solubles dans l'eau, donnant avec le perchlorure de phosphore une petite quantité d'une base chlorée non oxygénée (Wollner, *Jour. für prakt. Chem.* [2], t. XXXIX, p. 132).

L'azotate d'argent ammoniacal précipite la base $C^{12}H^{8}Az^{2}O^{2}$ et donne un produit de monosubstitution argentique, H étant remplacé par Ag.

2° Éq... $C^{12}H^{7}ClAz^{2}O^{2}$.
At... $C^{6}H^{7}ClAz^{2}O$.

Base préparée comme la base précédente en partant du bichlorure de chlorocyanméthine (Keller).

Le *nitrate* de cette base est cristallisable. Les cristaux fondent en se colorant à 153 degrés.

3° Éq... $C^{12}H^7BrAz^2O^2$.
At... $C^6H^7BrAz^2O$.

On part de la bromocyanméthine (Keller, *Jour. für prakt. Chem.* [2], t. XXXI, p. 367).

L'*azotate* cristallise hydraté, perd son eau à 100 degrés, fond en se décomposant à 158 degrés.

On a obtenu une *combinaison argentique* identique comme formule à celle donnée par la base $C^{12}H^8Az^2O^2$, et se préparant par le même procédé.

NITRILES DES ACIDES CHLORO ET BROMOACÉTIQUES.

Le mode général de préparation des acétonitriles chlorés consiste à déshydrater, par l'anhydride phosphorique, les amides des acides chloracétiques. On opère au bain de sable, sur un mélange en parties équivalentes de l'amide et de l'anhydride; on distille.

La réaction de formation est assez nette, on obtient des produits incolores et le rendement est bon. Les composés obtenus sont mis en contact avec du carbonate de potasse sec, puis distillés.

Les composés chlorés sont des liquides incolores, à odeur piquante, irritant les yeux (Schutzenberger).

Il existe des polymères.

Les modifications que présentent leurs propriétés physiques, par le fait de l'introduction d'une quantité plus ou moins grande de chlore dans le molécule, sont indiquées dans le tableau suivant où on les compare entre eux et à l'acétonitrile :

	Composition.	Densité à l'état liquide.	Point d'ébullition non corrigé.
Éq...	$C^2H^3.C^2Az$	0,790	81° - 82°
	$C^2H^2Cl.C^2Az$	1,204	123° - 124°
	$C^2HCl^2.C^2Az$	1,374	112° - 113°
	$C^2Cl^3.C^2Az$	1,439	83° - 84°

(L. Henry.)

CHLORACÉTONITRILE.

Éq... C^4H^2ClAz.
At... $C^2H^2ClAz = CH^2Cl.CAz$.

On le prépare en déshydratant le chloracétamide par l'anhydride phosphorique.

C'est un liquide odorant, bouillant à 126-127 degrés d'après Engler, ou à 123-124 degrés.

Sa densité est 1,193 à 20 degrés (Engler) ou 1,204 à 11°,2.

DICHLORACÉTONITRILE.

Éq... C^4HCl^2Az.
At... $CHCl^2CAz$.

Liquide bouillant à 112-113 degrés.

Densité : 1,374 à 11°,4 (Bisschopinck).

Il donne un produit d'addition par action du gaz chlorhydrique sec (Weddige, Körner, *Jour. für prakt. Chem.*, t. XXXI, p. 176).

TRICHLORACÉTONITRILE.

Éq... C^4Cl^3Az.
At... $CCl^3.CAz$.

Même procédé de préparation que le nitrile monochloré, en partant du trichloracétamide. Ou encore, on chlorure l'acétonitrile en présence d'iode.

Corps liquide, bouillant à 83-84 degrés, d'une densité égale à 1,439, à 12°,2.

Avec l'alcoolate de sodium il donne le nitrile bichloré de l'acide glycollique, et d'autres produits quand on opère sous pression (Bisschopinck, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. VI, p. 732; Beckurts., *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. IX, p. 1594).

POLYMÈRE DU TRICHLORACÉTONITRILE.

Éq... $(C^4Cl^3Az)^3$.
At... $(CCl^3.CAz)^3$.

Syn. — *Perchlorotriméthylcyanidine.*

Ce polymère résulte de l'action de la chaleur sur 2 parties de perchlorure de phosphore et 1 partie d'éther cyanoformique polymérisé, ou paracyanocarbonate d'éthyle.

Il cristallise dans l'alcool en prismes fusibles à 96 degrés (Weddige, *Jour. für prakt. Chem.* [2], t. XXXIII, p. 76 à 90; *Bull. chim.*, t. XLVI, p. 527).

L'ammoniaque alcoolique le transforme en *amidodiperchlorométhylcyanidine*, at. $AzH^2(CAz)^3(CCl^3)^2$, qui cristallise en prismes fusibles à 165-166 degrés (Weddige, *loc. cit.*, p. 81).

Dans le procédé de formation indiqué, le rendement n'a été que de 4 à 8 pour 100 du paracyanocarbonate d'éthyle employé. On a donc été conduit à rechercher un autre procédé. La méthode suivante doit être employée.

Le trichloroacétonitrile est saturé de gaz chlorhydrique parfaitement sec, renfermé dans des tubes scellés, par portion de 70 à 100 grammes, et abandonné à la lumière solaire pendant plusieurs mois. La transformation s'accomplit lentement; une élévation de température (150-160 degrés) ne paraît pas

l'accélérer. Quand elle est complète, on fait cristalliser le produit dans l'alcool.

Ce polymère est, comme il a été dit, en grands prismes incolores fusibles à 96 degrés, très solubles dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone et le chloroforme, très solubles dans l'eau.

L'eau, les acides chlorhydrique et sulfurique dilués ne l'attaquent pas à 150-170 degrés; l'acide chlorhydrique concentré le décompose lentement vers 200 degrés en acide carbonique et chlorure d'ammonium.

La potasse aqueuse, sans action à froid, le détruit à chaud conformément à l'équation :

$$\text{Éq...} \quad (C^2Az.C^2Cl^3)^3 + 3\,KHO^2 = \underbrace{3\,C^2HCl^3}_{\text{Chloroforme.}} + \underbrace{(CAzO^2K)^3}_{\text{Cyanurale de potasse.}}$$

L'ammoniaque alcoolique exerce l'action indiquée déjà, à température peu élevée; mais à 105-110 degrés, cette température étant maintenue cinq à six heures, on a de la *diamidoperchlorométhylcyanidine :*

$$\text{Éq...} \quad C^6Az^3(AzH)^2(C^2Cl^3),$$

en pyramides fusibles à 235-236 degrés, qui donne avec l'acide chlorhydrique le *chlorhydrate :*

$$\text{Éq...} \quad C^6Az^3(AzH^2)^2(C^2Cl^3).HCl + 2H^2O^2,$$

en lamelles nacrées.

Le *chloroplatinate* est en prismes orangés. Le nitrate et le sulfate sont peu solubles dans l'eau.

La méthylamine réagit sur le paratrichloracétonitrile dans le même sens que l'ammoniaque; dans les formules des produits obtenus AzH^2 est simplement remplacé par éq. $AzH.C^2H^3$.

Le *dérivé monométhylé* fond à 115-117 degrés.

Le *dérivé diméthylé*, c'est-à-dire renfermant $(AzH,C^2H^3)^2$ au lieu de $(AzH^2)^2$, fond à 206-207 degrés. La méthylamine en solution aqueuse, à 120 degrés, donne de l'*acide diméthylamidocyanurique :*

$$\text{Éq...} \quad C^6Az^3(AzH.C^2H^3)^2HO^2,$$

identique avec l'acide de Hofmann, obtenu par la méthylamine et le chlorure cyanurique.

DÉRIVÉ MÉTHYLÉ DU POLYMÈRE DU TRICHLORACÉTONITRILE.

$$\text{Éq...} \quad C^{12}H^4Cl^6Az^4.$$
$$\text{At...} \quad C^6H^4Cl^6Az^4 = (AzH.CH^3)(CAz)^3(CCl^3)^2.$$

On évapore une solution alcoolique de méthylamine avec le polymère du trichloracétonitrile (Weddige).

Le dérivé formé cristallise dans la benzine en cristaux petits, fusibles à 115-117 degrés, solubles dans l'alcool, peu solubles dans la benzine froide.

DIAMIDOPERCHLOROMÉTHYLCYANIDINE.

Éq... $C^8H^4Cl^3Az^5$.
At... $C^4H^4Cl^3Az^5 = (AzH^2)^2(CAz)^3.CCl^3$.

On chauffe pendant cinq ou six heures le polymère du trichloracétonitrile avec de l'ammoniaque alcoolique à 105 ou 110 degrés (Weddige). Après réaction on évapore l'alcool, le résidu est lavé à l'eau, et on le fait, après lavage, cristalliser dans l'alcool. Ces cristaux sont longs, se présentent en doubles pyramides quand ils retiennent de l'alcool et ont alors un éclat adamantin très vif; s'ils sont exempts d'alcool, ils cristallisent en prismes courts à six pans.

Corps fusible à 235-236 degrés, à peu près insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante; peu soluble à froid dans l'alcool, l'éther et la benzine. Ce composé se conduit comme une base faible. Il donne un chlorhydrate cristallisé en grands cristaux blancs perlés qui contiennent deux molécules d'eau.

Par substitution à H dans l'un des deux groupes amidogènes de la diamidoperchlorométhylcyanidine on obtient le dérivé méthylé. Dans la formule atomique

$$(AzH^2)^2(CAz)^3.CCl^3,$$

l'un des groupes AzH^2 devient AzH,CH^3, soit :

$$AzH^2.AzH.CH^3(CAz)^3CCl^3.$$

Ce dérivé méthylé résulte de l'action de la méthylamine alcoolique sur l'amidodiperchlorométhylcyanidine, ou du dérivé méthylé de ce corps sur l'ammoniaque alcoolique à 110 degrés (Weddige). Il cristallise dans la benzine; les cristaux sont fusibles à 153-155 degrés, très peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans la benzine.

Par substitution de deux groupes méthylés à 2H dans deux groupes amidogènes la formule atomique

$$(AzH^2)^2(CAz)^3CCl^3$$

devient

$$(AzH.CH^3)^2(CAz)^6CCl^3.$$

Ce corps, dérivé diméthylé de la diamidoperchlorométhylcyanidine, se forme en traitant le polymère du trichloracétonitrile à 110 degrés par la méthylamine alcoolique (Weddige).

Il cristallise dans la benzine; les cristaux solubles dans l'alcool et la benzine fondent à 206-207 degrés. Ils se combinent aux acides.

DÉRIVÉS OXYALCOOLIQUES DES CHLORACÉTONITRILES

DICHLOROXYMÉTHYLACÉTONITRILE.

Le trichloracétonitrile, dissous dans l'alcool méthylique, traité à basse température par le méthylate de sodium, donne lieu à une réaction énergique; 1 atome de chlore est séparé, et après séparation du chlorure de sodium formé, décomposition du méthylate de sodium en excès par l'acide carbonique humide, on a par distillation un liquide :

$$At\ldots\quad CCl^2(OCH^3).CAz,$$

qui distille à 148-149 degrés.

Densité : 1,3885.

Il se convertit à la longue en un polymère (H. Bauer, *Ann. der Chem. u. Phar.*, t. CCXXIX, p. 163 à 198; *Bull. chim.*, t. XLXI, p. 357).

DICHLOROXÉTHYLACÉTONITRILE.

Il est obtenu comme le composé précédent; c'est un liquide distillant à 160-161°,5.

Densité : 1,3394 à 15°,5.

Le polymère, en cristaux cubiques, fond à 171 degrés (B.).

DICHLOROXYPROPYLACÉTONITRILE.

Densité : 1,2382.

Point d'ébullition : 182-184 degrés.

Il se polymérise comme les deux composés précédents (B.).

CHLORODIOXÉTHYLACÉTONITRILE.

On le prépare avec le dérivé dichlorooxéthylé. Liquide à odeur agréable, bouillant à 159°,5-161°,5 (B.).

CHLORODIOXYPROPYLACÉTONITRILE.

Il bout à 199-202 degrés (B.).

CHLOROXÉTHYLOXYPROPYLACÉTONITRILE.

$$At\ldots\quad CCl(OC^2H^5)(OC^3H^7).CAz.$$

Corps obtenu par action de l'alcoolate de sodium sur le dichloroxypropylacétonitrile.

Il bout à 181-184 degrés.

(Voy. action de HCl sec, HBr sec, de l'acide sulfurique, etc... sur ce composé in *Bull. chim.*, t. XLVI, p. 358) (B.).

DÉRIVÉS BROMÉS.

BROMACÉTONITRILE.

Éq... C^4H^2BrAz.
At... $C^2H^2BrAz = CH.Br.CAz$.

Syn. — *Cyanure de bromométhyle.*

Par action du brome sur l'acétonitrile on obtient un corps qui, comme formule brute, est du bibromure d'acétonitrile ou plus exactement du bromhydrate de bromacétonitrile (Engler, *Ann. der Chem. u. Phar.*, t. CXXXIII, p. 137; t. CXLII, p. 69).

DIBROMACÉTONITRILE.

Éq.. . C^4HBr^2Az.
At... $C^2HBrAz = CHBr^2.CAz$.

Cet amide se forme quand on fait réagir le brome et une solution aqueuse d'acide cyanacétique. Il se forme simultanément du gaz carbonique, du bromure d'ammonium et du bromoforme (Hoff, *Berichte der deut. chem. Gesell.*, t. VII, p. 1571).

Cet amide est en cristaux fusibles à 142 degrés.

ACÉTONITRILES NITRÉS

NITROACÉTONITRILE.

Éq... $C^4H^2Az^2O^4 = C^4H^2(AzO^4)Az$.
At... $C^2H^2Az^2O^2 = CH^2(AzO) - C \equiv Az$, ou $Az \left\{ \begin{array}{l} \equiv CH \\ = C(AzO^2)H. \end{array} \right.$

Syn. — *Acide fulminique.*

On ne connaît l'acide fulminique que sous forme de sel; le sel le plus important est le fulminate de mercure.

Ce nitrile joue le rôle d'acide bibasique: il donne des sels monométalliques, bimétalliques et des sels doubles. Le sel qui sert à préparer les autres est le fulminate de mercure $C^4Hg^2Az^2O^4$, corps possédant des propriétés éminemment explosives.

On admet que des fulminates il est impossible de retirer, dans des conditions

où il se conserve, l'acide fulminique à l'état de liberté. On a constaté que si l'on met dans de l'éther absolu du fulminate de mercure sec et que si l'on dirige dans cette liqueur du gaz chlorhydrique, l'acide fulminique devient vraisemblablement libre, mais il est tellement instable qu'il se décompose. Cependant, si l'on agite cette solution éthérée, qui contient l'acide fulminique libre, avec de l'ammoniaque, il se forme de l'acide isofulminurique et du fulminuramide (Ehrenberg). Une solution de soude le décompose en ammoniaque sans donner de méthylamine.

D'après Schovien, l'acide sulfurique étendu, agissant sur le sel de soude, mettrait en liberté l'acide fulminique, qui passerait en solution dans l'éther; en effet, le liquide éthéré est acide, mais l'acide fulminique paraît ne s'y conserver que quelques minutes et se transformer presque immédiatement en acide métafulminurique et acide isocyanique.

Le fulminate de mercure est, comme on l'a dit, le sel qui sert à préparer tous les autres. La préparation et l'étude en seront faites plus loin ; qu'il suffise de dire ici qu'il est obtenu par action d'une dissolution de mercure dans l'acide azotique sur de l'alcool. Nous pouvons examiner tout de suite la constitution de l'acide fulminique.

Constitution de l'acide fulminique. — Howard, en 1800, chauffant avec les azotates d'argent et de mercure de l'alcool, obtint des poudres fulminantes.

Liebig, en 1824, indiqua la composition de ces poudres; Gay-Lussac arriva aux mêmes résultats que Liebig. Pour Gay-Lussac et Liebig, ces corps étaient des dicyanates, mais Laurent et Gerhardt admirent que dans l'acide existait un groupe azoté oxydé, soit des vapeurs nitreuses. La formule devenait alors :

$$\text{Éq...}\quad C^4M^2(AzO^4)Az = C^2(AzO^4)M^2.C^2Az.$$

Cette même formule fut adoptée par Kekulé. Différentes formules furent proposées, et l'on représente l'acide fulminique par les formules atomiques suivantes :

$$CH^2(AzO^2)CAz. \qquad \text{(Kekulé.)}$$

$$O \left\langle \begin{array}{l} Az : C.OH \\ \quad | \\ Az : CH. \end{array} \right. \qquad \text{(Divers.)}$$

$$\begin{array}{l} C : Az.OH \\ | \\ C : Az.OH. \end{array} \qquad \text{(Steiner.)}$$

$$Az \left\langle\!\!\left\langle \begin{array}{l} C.OH \\ | \\ C : Az.OH \end{array} \right. \right. \quad \text{et} \quad \begin{array}{l} Az : CH. \\ | \\ O.C : Az.OH. \end{array} \qquad \text{(Armstrong.)}$$

$$2\,HCAz.C^2H^2(AzO^2)^2 \quad \text{ou} \quad C^2(AzO^2)^2H^4Cy^2. \qquad \text{(Schischkow.)}$$

(*Compt. rend.*, t. LI, p. 99; *Répert. de chimie pure*, 1860, p. 295.)

Enfin on donna à cet acide la formule :

$$Az \left\{ \begin{array}{l} \equiv (CH)''' \\ = C(AzO^2)A. \end{array} \right. \qquad \text{(A. Gautier.)}$$

D'après la formule de Laurent et Gerhardt, formule adoptée par Kekulé, l'acide fulminique est un dérivé nitrocyané du formène, appartenant au même type général que le formène, le chloroforme et l'acétonitrile :

At...	CHHHH..........	Formène.
	CHClClCl.........	Chloroforme.
	CHHH.Cy.........	Acétonitrile.
	$CHg''(AzO^2).Cy$....	Fulminate.

Kekulé fait remarquer, en effet, que l'existence du groupe AzO^2 dans les fulminates est démontrée par le fait de la production de chloropicrine sous l'influence du chlore, et parce que la chaux sodée ne dégage qu'une partie de l'azote sous forme d'ammoniaque.

L'existence du groupe Cy est établie par ce fait que, dans un grand nombre de réactions, on élimine la moitié de l'azote et du carbone à l'état de composés cyaniques.

Examinons quelle formule est préférable :

1° Les fulminates, dans la majorité des cas, produisent des composés à 1 seul atome de carbone. On est donc porté à admettre qu'il n'y a point d'atomes de carbone soudés entre eux.

2° Par action du chlore, ils donnent du chlorure de cyanogène ; par l'acide chlorhydrique, de l'acide cyanhydrique. Ils doivent donc contenir le groupement CAzH ou CAz.

3° La formation de chloropicrine ne laisse aucun doute sur l'existence du radical AzO^2 soudé au carbone.

4° Par action des sulfures alcalins, du sulfure de baryum sec, sur le fulminate d'argent, la moitié seulement de l'argent est remplacée par le nouveau métal ; les chlorures alcalins agissent de même. Ces faits conduisent à admettre que l'argent est dans le fulminate d'argent, à deux états différents de combinaison.

M. A. Gautier a tenu compte de toutes ces réactions dans la formule de constitution qu'il attribue à l'acide fulminique.

PRINCIPALES RÉACTIONS DE L'ACIDE FULMINIQUE.

On a étudié les actions exercées sur des fulminates.

1° *Action du chlore.* — Avec le sel de mercure, en suspension dans l'eau, un courant de chlore donne :

$$\text{Éq...}\quad C^2(AzO^4)Hg^2.C^2Az + 3Cl^2 = C^2AzCl + Hg^2Cl^2 + \underbrace{C^2(AzO^4)Cl^3}_{\text{Chloropicrine.}}$$

Le chlorure de chaux donne de même à l'ébullition de la chloropicrine avec le sel d'argent.

2° *Action du brome.* — Il donne de la bromopicrine et de l'acétonitrile bibromé mononitré.

3° *Action de l'iode.* — Quand à de l'éther tenant en suspension du fulminate de mercure on ajoute peu à peu de l'iode, en remuant constamment jusqu'à disparition du fulminate, on a de l'iodure mercurique et un composé spécial (Sell et Biedermann) :

$$C^2(AzO^4)Hg^2.C^2Az + 2I^2 = Hg^2I^2 + C^2(AzO^4)I^2.C^2Az.$$

Ce dernier corps cristallise en prismes monocliniques fusibles à 86 degrés ; sa composition est celle de l'acétonitrile biiodé mononitré.

4° *Action de l'hydrogène sulfuré.* — Le sel de mercure donne du sulfure de mercure, du gaz carbonique et du sulfocyanate d'ammoniaque (Kekulé).

Il se formerait d'abord un produit d'addition par combinaison avec H^2S^2, puis il y aurait décomposition de ce produit.

5° *Action des chlorures alcalins.* — A une solution presque saturée de chlorure de potassium, chauffée à l'ébullition, quand on ajoute par fractions de faibles quantités du sel de mercure, il se dissout et le liquide se colore en jaune clair. On filtre à chaud ; par refroidissement, se sépare un produit caséeux, c'est un mélange de fulminurate de potasse et d'oxyde de mercure. L'oxyde de mercure en est retiré par l'hydrogène sulfuré :

$$3(C^4Az^2Hg^2O^4) + 2KCl + 2H^2O^2 = 2(C^6Az^3H^2KO^6) + 2Hg^2O^2 + Hg^2Cl^2.$$

6° *Action de l'ammoniaque.* — Avec l'ammoniaque alcoolique, à la température de 80 degrés, on a du fulminurate basique de mercure et du carbonate d'ammoniaque.

Avec l'ammoniaque aqueuse, on obtient de l'oxyde mercurique, de l'urée et de la *guanidine*, éq. $C^2H^5Az^3$. Il y a bien en même temps de l'acide fulminurique qui prend naissance, mais il s'unit en partie à la guanidine.

Sels de l'acide fulminique.

Fulminate de soude :

$$C^4Na^2Az^2O^4 + 2H^2O^2.$$

Ce sel se forme quand, en présence d'une certaine quantité de fulminate de mercure, on met 2 équivalents d'amalgame de sodium, et qu'on évapore la solution résultant de cette action en présence de chaux ou d'acide sulfurique (Ehrenberg).

Le sel cristallise en prismes brillants qui, par le frottement ou par l'action de la chaleur, font une explosion violente. Ce sel est très instable.

Fulminate de zinc :

$$C^4Zn^2Az^2O^4.$$

On fait réagir à froid 1 partie de fulminate de mercure, 2 parties de zinc et de l'eau.

Cristaux plats, rhombiques.

Ce sel se combine avec le sel de baryte, à équivalents égaux, quand on met en présence le fulminate de zinc et l'eau de baryte. Quand on ajoute à ce sel de l'acide sulfurique, cet acide précipite la baryte, et de cette action résulte un *fulminate acide de zinc :*

Éq... $C^4HZnAz^2O^4$.
At.... $(C^2HAzO^2)^2Zn$.

Ce sel acide, par combinaison directe avec les oxydes métalliques, donne des sels doubles.

Il y a donc deux sels de zinc (Gerhardt, *Traité de chimie organique*, t. II, p. 355), dont les propriétés ont été étudiées avec soin.

Il existe en outre des sels doubles de zinc et d'un autre métal ; les principaux sont les suivants :

Sel de zinc et d'ammoniaque. — Corps cristallin et déliquescent.

Sel de zinc et de potasse. — Prismes rhomboïdaux, déliquescents, insolubles dans l'alcool.

Sel de zinc et de soude. — Prismes rhomboïdaux obliques, à sommets dièdres, et efflorescents.

Sel de zinc et de strontiane. — Petites aiguilles transparentes.

Sel de zinc et de chaux. — Petits cristaux alcalins, déliquescents et peu solubles dans l'eau.

Sel de zinc et de magnésie. — Prismes allongés et plats, opaques, neutres, très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Sel de zinc et d'alumine. — Ce sel cristallise mal ; il est très soluble et explosionne faiblement.

Sel de zinc et de chrome. — Petits cristaux verts ou jaunâtres, très solubles dans l'eau.

Sel de zinc et de manganèse. — Masse visqueuse, très explosible.

Sel de zinc et de cadmium. — Aiguilles blanches, opaques, jaunissant lentement à l'air, rapidement à chaud, mais très explosibles ; corps peu soluble dans l'eau.

Sel de zinc et de plomb. — Poudre blanche cristalline.

Sel de zinc et de cobalt. — Fines aiguilles jaunes; peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau chaude.

Sel de zinc et de nickel. — Masse jaune ou vert-jaunâtre, très explosible, peu soluble dans l'eau.

Sel de zinc et d'or. — Il est obtenu avec le sel de zinc et de baryte et le chlorure d'or. Poudre brune, explosible, soluble dans l'ammoniaque, l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique concentré. Cette dernière solution précipite par l'eau une poudre pourpre foncé.

Le liquide filtré donne par évaporation un dépôt d'or métallique et des prismes hexagonaux explosibles solubles dans l'eau régale.

Sel de zinc et de platine. — Obtenu avec le sel de zinc et de baryte et le sulfate de platine. Précipité brun, faisant explosion sans détoner.

Le liquide filtré donne par évaporation des prismes jaunâtres, qui détonent fortement.

Sel de zinc et de palladium. — Précipité brun, explosible, insoluble dans l'eau.

FULMINATE DE MERCURE.

Éq... $C^4Hg^2Az^2O^4$.
At... $C^2HgAz^2O^2$.

Ce sel résulte de l'action de l'azotate de mercure sur l'alcool. C'est le sel obtenu par Howard en 1800 :

Éq... $C^4H^6O^2 + 2AzHgO^6 + 2AzO^3 = C^4Hg^2Az^2O^4 + 2AzHO^6 + 2H^2O^2$.
At... $C^2H^5OH + Hg(AzO^3)^2 + Az^2O^3 = C^2HgAz^2O^2 + 2HAzO^3 + 2H^2O$.

Préparation. — On dissout 1 partie de mercure dans 12 parties d'acide azotique ordinaire; à la solution refroidie, on ajoute 11 parties d'alcool à 85 degrés centésimaux.

On chauffe ce mélange au bain-marie. Dès qu'il entre en ébullition et que la liqueur commence à se troubler, on le retire du feu, on le laisse refroidir; on décante, on lave le dépôt à l'eau, et on le fait cristalliser dans l'eau bouillante. L'évaporation des eaux mères en donne une certaine quantité; elles contiennent aussi, d'après Cloëz, de l'acide glycollique.

Ou encore, on opère comme il suit : on dissout à froid 3 parties de mercure dans 36 parties d'acide azotique de densité 1,34 à 1,345 dans des matras spacieux pouvant contenir 18 à 20 fois le volume du mélange. Quand tout le mercure s'est dissous dans l'acide azotique, on verse la solution dans 17 parties d'alcool à 92 degrés (ou à 90-92 degrés); puis, aussitôt ce mélange fait, on le reverse dans le matras, qui primitivement contenait la solution mercurielle azotique et qui est, depuis qu'il est vidé, rempli de vapeurs nitreuses; on agite, ce qui facilite l'absorption des vapeurs nitreuses.

Au bout de peu de temps, cinq à dix minutes, on voit apparaître des bulles gazeuses ; la réaction tend à devenir tumultueuse ; on en diminue la violence en ajoutant peu à peu 17 parties d'alcool. Le liquide, qui était d'abord devenu noir par suite d'une séparation de mercure métallique, s'éclaircit et laisse déposer le fulminate. On obtient un rendement de 4,6 parties de sel.

Le fulminate de mercure ainsi obtenu peut être purifié par cristallisation dans l'eau bouillante (Liebig, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. XCV, p. 284).

Si l'on veut avoir du fulminate de mercure absolument pur, il faut, d'après Steiner, dissoudre ce fulminate de mercure dans une solution de cyanure de potassium et l'en précipiter ensuite par addition d'un acide étendu (Steiner, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. IX, p. 787).

Propriétés. — Ce sel cristallise dans l'alcool en octaèdres microscopiques, dans l'eau en cristaux longs renfermant 1/2 molécule d'eau (Schischkow). Tel qu'il précipite au moment de sa formation, il offre au microscope l'apparence d'octaèdres rhombiques tronqués par les bases du prisme.

La densité du sel anhydre est égale à 4,42 (Berthelot, Vieille). Il est très peu soluble dans l'eau froide, et très facilement soluble dans l'eau bouillante. Il fait explosion par trituration, par le choc et par action de l'acide sulfurique ; il se décompose de même par frottement ; mais, quand il contient environ 35 pour 100 d'eau, il résiste au frottement, aussi convient-il de le conserver sous une couche d'eau, ou au moins humide.

Par décomposition, sous l'influence de la chaleur, ce fulminate donne :

$$C^4Hg^2Az^2O^4 = Hg^2 + Az^2 + 2C^2O^2.$$

La décomposition, avec explosion, du fulminate de mercure dans une atmosphère d'azote fournit, conformément à cette formule, du mercure, de l'azote et de l'oxyde de carbone. La décomposition de ce corps dégage + 116^{Cal} à volume constant, et 114^{Cal},5 à pression constante. On déduit de là pour sa chaleur de formation — 62^{Cal},9 (Berthelot, Vieille, *Compt. rend.*, t. XC, p. 946).

Une solution éthérée d'iode fournit avec le fulminate de mercure de l'iodure mercurique et des *prismes clinorhombiques*, dont la formule atomique est :

$$C.CAzO^2.I^2.$$

Ils jaunissent à 70 degrés, fondent en un liquide rouge à 86 degrés, et se décomposent en perdant de l'iode à 170 degrés. Ce corps est décomposé par les alcalis avec dégagement d'ammoniaque, par l'acide sulfhydrique avec séparation de soufre, par l'acide sulfurique avec dépôt d'iode.

L'acide azotique n'agit point ; l'hydrogène produit dans un milieu acide le transforme en acide cyanhydrique et méthylamine (Sell et Biedermann, *Ber. d. deut. chem. Gesell.*, 1872, p. 89).

A chaud, une solution alcaline sépare du fulminate de mercure de l'oxyde de mercure. Quand on chauffe ce même sel avec de l'eau et de la poudre de zinc ou de cuivre, le mercure est séparé et il se forme du fulminate de zinc ou du fulminate de cuivre.

Par action du chlore, le fulminate de mercure donne du chlorure de cyanogène, du sublimé et de la chloropicrine (Kekulé) ; le brome le transforme en dibromonitroacétonitrile, $C^2Br^2(AzO^4).C^2Az$.

A chaud, les chlorures alcalins le transforment en fulminurate. Du reste, par action de l'eau chaude seule, cette action étant maintenue pendant huit ou dix heures, le fulminate de mercure abandonne du gaz carbonique et de l'oxyde mercurique, en même temps que se forme du fulminurate de mercure.

Quand on traite par l'acide sulfurique du fulminate de mercure en suspension dans l'éther pur et sec, du sulfure de mercure précipite ; la solution éthérée renferme de l'acide oxalique et du sulfocyanate d'ammoniaque ; elle abandonne par concentration des *cristaux incolores*, dont la formule est $C^4H^4Az^2O^4S^2$. Ces cristaux sont insolubles dans l'eau, mais facilement solubles dans l'alcool et dans l'éther.

L'hypochlorite de chaux décompose le fulminate de mercure : il y a formation de chloropicrine (A. Steiner, *Ber. d. deut. chem. Gesell.*, 1875, p. 1177, et 1876, p. 779).

La solution d'ammoniaque transforme le fulminate de mercure en urée, guanidine, et en deux corps nitrés, l'un amorphe, l'autre cristallisé. Tous deux ont pour formule $C^{14}H^{13}Az^{11}O^6$. En tube scellé et à 70 degrés, la réaction est un peu modifiée ; il se forme encore de l'urée et de la guanidine, mais le composé nitré obtenu alors est $C^{12}H^{11}Az^9O^6$.

Le *composé*

Éq... $C^{12}H^{11}Az^9O^6$,
At... $C^6H^{11}Az^9O^3$,

cristallise en belles aiguilles, légèrement solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau chaude et insolubles dans l'alcool. C'est un acide bibasique dont les sels cristallisent bien.

Les propriétés chimiques de ce composé sont les suivantes :

C'est, comme il vient d'être dit, un acide bibasique. L'acide chlorhydrique le décompose à 150 degrés avec production d'ammoniaque et de gaz carbonique.

L'ammoniaque alcoolique à 120 degrés donne du gaz carbonique, de l'ammoniaque, de la guanidine et des produits colorés amorphes.

Le composé $C^{12}H^{11}Az^9O^6$ peut être considéré comme un dérivé de l'acide fulminurique : ce serait un acide fulmitriguanurique.

Le composé $C^{14}H^{13}Az^{11}O^6$ deviendrait alors un acide fulmitétraguanurique (A. Steiner, *Ber. d. deut. chem. Gesell.*, 1875, p. 518, et 1876, p. 785).

Une solution alcoolique d'aniline produit, avec le fulminate de mercure, une vive réaction : les produits qui en résultent sont la nitrométhylaniline, la phénylurée et la diphénylurée.

Comme on peut le supposer, la paratoluidine exerce une action analogue à celle de l'aniline, mais les produits de la réaction sont de la dicrésylguanidine et de la paracrésylurée (A. Steiner, *Ber. d. deut. chem. Gesell.*, 1874, p. 1244, et 1875, p. 518).

A cet ensemble de réaction, on pourrait encore ajouter les remarques faites par Carstanjen et Ehrenberg (*Jour. für prakt. Chem.* [2], t. XXV, p. 232 ;

t. XXX, p. 41-62), ainsi que les faits relevés par Scholvien (*Journ. für prakt. Chem.* [2], t. XXXII).

Le fulminate de mercure se combine à certains sels et donne aussi des sels doubles. Ils ont été étudiés spécialement par Steiner et par Schischkow.

SELS DOUBLES DU FULMINATE DE MERCURE.

Ces sels doubles s'obtiennent par la dissolution plus ou moins facile du fulminate de mercure dans les solutions salines.

Les principaux sont :

Fulminate de mercure et iodure de potassium :

$$2\,C^4Hg^2Az^2O^4,KI.$$

Sel en cristaux plats, insolubles dans l'eau.

Fulminate de mercure et cyanure de potassium :

$$C^4Hg^2Az^2O^4,KC^2Az.$$

Sel en aiguilles très solubles dans l'eau et dans l'alcool, obtenues en faisant dissoudre à chaud du fulminate de mercure dans une solution concentrée de cyanure de potassium, et en laissant refroidir.

Ce corps est peu stable, car, sous l'influence de l'eau chaude, il se décompose; de même les acides dilués mettent en liberté le fulminate de mercure.

Fulminate de mercure et sulfocyanate de potasse :

$$C^4Hg^2Az^2O^4,C^2AzKS^2.$$

Cristaux plats, lamellaires, peu solubles dans l'eau froide. Si l'on tente de les dissoudre et de les faire recristalliser dans l'eau chaude, ils se décomposent partiellement et régénèrent le fulminate de mercure et le sulfocyanate de potasse.

Fulminate de mercure et sulfocyanate d'ammoniaque. — Corps comparable au sel de potasse $C^4Hg^2Az^2O^4$, C^2AzKS^2, mais cependant un peu plus stable.

Il existe aussi des sels doubles résultant de la combinaison des fulminates entre eux ; tel est le fulminate double de mercure et de sodium.

Fulminate de mercure et de sodium :

$$C^4Na^2Az^2O^4.C^4Hg^2Az^2O^4 + 4\,H^2O^2.$$

Ce sel se forme par action du sodium sur le fulminate de mercure en suspension dans l'eau (Ehrenberg).

Grands cristaux plats, assez solubles dans l'eau. Si à la solution aqueuse on ajoute un peu d'acide chlorhydrique, du fulminate de mercure précipite ; la solution renferme alors de l'ammoniaque, de l'acide azotique et de l'acide cyanhydrique. Cette action de l'acide chlorhydrique sur le fulminate double de mercure et de sodium est analogue, sans être cependant absolument la même, à l'action exercée par le même acide sur le fulminate double d'argent et de mercure.

Propriétés explosives du fulminate de mercure. — C'est à 186 degrés que détone le fulminate de mercure, mais il détone aussi sous l'influence de la pression ou du moindre choc ; aussi, quand ce sel est sec, ne doit-il être manié qu'avec la plus grande prudence et toujours par petites quantités. Les amorces des fusils renferment de 15 à 20 milligrammes de ce sel. 1 gramme de fulminate de mercure donne par explosion 155 centimètres cubes de gaz à zéro et sous la pression de 760 millimètres. Si l'on tient compte de l'absorption de chaleur qui accompagne la formation de l'acide fulminique, du dégagement de cette chaleur au moment de la décomposition violente, de la vitesse de réaction explosive, on conçoit tout de suite que les explosions de ce sel sont bien autrement redoutables que celles produites par la poudre ordinaire.

Rappelons que le fulminate de mercure dégage à volume constant 116^{Cal}, et à pression constante $114^{Cal},5$. C'est de ces chiffres que MM. Berthelot et Vieille ont déduit la chaleur de formation du fulminate de mercure, chaleur de formation égale à — $62^{Cal},9$. Cette condition de formation explique les propriétés explosives de ce fulminate.

Le fulminate de mercure ne détone qu'à 186 degrés ; mais le moindre choc en détermine la décomposition violente. L'explication de ce mode d'action est indiquée par M. Berthelot dans l'*Essai de mécanique chimique*, t. II, p. 49.

Action du nitrate de mercure sur l'alcool.

Par action réciproque du nitrate de mercure, de l'acide azotique et de l'alcool, on obtient le fulminate de mercure ; mais ce composé n'est pas le seul qui puisse prendre naissance. Certaines modifications apportées aux conditions de la réaction, permettent d'obtenir des composés différents.

Parmi ces composés, n'en considérons qu'un seul, dont le mode de formation a été bien précisé.

On peut obtenir le composé :

Éq... $C^4H^2Hg^6Az^2O^{16}$.
At... $C^2H^2Hg^3Az^2O^8 = C^2H^2,2HgO,Hg(AzO^3)^2$ (?).

En effet, quand on a soin d'éviter la présence des vapeurs nitreuses en mettant une solution froide de nitrate de mercure en présence d'alcool et qu'on chauffe, on n'obtient point de fulminate de mercure, mais un composé différent de ce sel (Cowper, *Soc. de Londres*, t. XXXIX, p. 242).

Pour obtenir ce corps, il faut opérer comme il suit : dans 12 parties d'acide azotique à 1,30 on dissout une partie de mercure ; au bout de quelques jours, quand cette solution est devenue incolore, on y ajoute 12 parties d'alcool de densité égale à 0,80 ; puis on chauffe jusqu'à apparition d'un précipité, on laisse refroidir et au bout de quelques heures on filtre, on lave le précipité à l'alcool et finalement à l'eau.

Tables microscopiques, à six pans, ou, quand la formation a eu lieu lentement à froid, cristaux présentant une apparence pennée, faisant explosion à 129-130 degrés, susceptibles d'être transformés par action à chaud de l'alcool et de l'acide azotique en fulminate de mercure.

Cowper a établi les autres propriétés de ce corps (*Soc. de Londres*, t. XXXIX).

FULMINATE D'ARGENT.

$C^4Az^2Az^2O^4$.

Pour obtenir ce sel, on traite une partie d'argent par 10 parties d'acide azotique de densité égale à 1,36 ; à la solution argentique on ajoute 20 parties d'alcool éthylique à 85-90 degrés.

Il cristallise en petites aiguilles, solubles dans 36 parties d'eau bouillante ; il est facilement soluble dans l'ammoniaque. Ce sel est encore plus explosif que le fulminate de mercure. Il donne des sels doubles. L'ensemble de ces propriétés demande donc quelques développements.

Formation. — Elle vient d'être indiquée ci-dessus.

Préparation. — D'après Gay-Lussac et Liebig, on opère comme il suit : on fait dissoudre 1 partie d'argent dans 10 parties d'acide azotique ordinaire ; puis on verse la solution dans 27 parties d'alcool à 85 degrés. On porte le mélange à une température qui détermine une légère ébullition, on le retire du feu et l'on abandonne cette liqueur, qui laisse déposer un sel cristallin. On le recueille sur un filtre, on le lave, on le détache humide, on le place sur une assiette et on le sèche au bain-marie : on obtient dans cette préparation environ 1 partie de fulminate.

Pendant la préparation, il se dégage de l'éther nitreux, de l'azote, des oxydes d'azote, de l'acide cyanhydrique, de l'aldéhyde, de l'acide acétique, de l'éther acétique, de l'acide formique, de l'éther formique ; il se forme de l'acide oxalique, de l'acide glycollique, et un sel d'argent rouge et soluble.

On a encore du fulminate d'argent quand on fait passer un courant de vapeur nitreuse à travers une solution alcoolique d'azotate d'argent ; le fulminate se sépare sous forme de belles aiguilles.

On peut représenter la réaction par :

$$2AzAgO^6 + C^4H^6O^2 + 2AzHO^4 = C^4Az^2Ag^2O^4 + 2AzHO^6 + 3H^2O^2.$$

Propriétés. — Sel incolore, cristallisé en aiguilles, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans 38 parties d'eau bouillante, dans 36 parties (Liebig), et solubles dans l'ammoniaque. L'ammoniaque le dissout et il y recristallise bien sans altération (Descotils).

La lumière le noircit en le décomposant. Il est encore moins stable que le fulminate de mercure : le moindre choc, le moindre frottement en détermine l'explosion ; cependant il peut supporter sans décomposition une température de 100 degrés et même de 130 degrés.

Il peut être manié humide ; mais il faut le faire avec grande prudence, n'employer que des corps mous, comme le bois, le papier. Quand il est sec, on diminue son instabilité et le danger du maniement en le mélangeant avec des corps inertes, tels que le sulfate de potasse. On arrive même alors à le décomposer par la chaleur sans explosion.

On a :

$$2\,C^4Az^2Ag^2O^4 = 2\,C^2O^4 + Az^2 + 2\,C^2AzAg + Ag^2.$$

Il détone avec une lumière rouge blanc ayant un liséré bleu.

Le chlore agissant sur le sel en suspension dans l'eau donne du chlorure de cyanogène et de la chloropicrine.

A l'ébullition, l'acide azotique transforme le fulminate en azotates d'ammoniaque et d'argent.

Les acides sulfurique, chlorhydrique, oxalique concentrés donnent de l'acide cyanhydrique et des sels ammoniacaux.

Une quantité insuffisante d'acide chlorhydrique enlève la moitié de l'argent et laisse un fulminate monoargentique.

Les acides iodhydrique et bromhydrique agissent de même.

L'acide sulfhydrique en solution aqueuse donne un mélange d'acide cyanique et sulfocyanique, en plus du sulfure d'argent :

$$C^4Ag^2Az^2O^4 + 4\,H^2S^2 = Ag^2S^2 + C^2HAzO^2 + C^2HAzC^2 + H^2O^2.$$

Avec les sulfures alcalins, on a des fulminates doubles et du sulfure d'argent.

Le sulfure étant en excès, il se forme à froid un autre sel.

L'action des chlorures alcalins donne un fulminate double. A chaud on a fulminate et fulminurate.

FULMINATES DOUBLES D'ARGENT.

Sel d'argent et d'ammoniaque. — Il se forme par refroidissement d'une solution de fulminate d'argent dans l'ammoniaque.

Grains blancs cristallins. Sel très explosif. Il est plus stable en présence d'ammoniaque en excès.

Sel d'argent et de potassium. — Cristaux plats, longs, solubles dans huit parties d'eau bouillante. On mélange pour obtenir ce sel double le sel neutre d'argent et une solution chaude de chlorure de potassium.

Sel d'argent et de soude. — Lamelles brun rougeâtre, plus solubles que le sel de potassium.

Sel d'argent et de strontiane. — Grains cristallins peu solubles dans l'eau. Ce sel détone avec violence.

Sel d'argent et de baryte. — Grains blancs peu solubles.
Sel explosible.

Sel d'argent et de chaux. — Grains cristallins, jaunes, très solubles à froid.

Sel d'argent et de magnésie. — Cristaux blancs, longs et minces, très explosibles quand on a préparé ce sel double avec le chlorure de magnésium. Ce sel préparé avec la magnésie décrépite seulement.

Sel d'argent et de mercure. — On a déjà indiqué un mode de préparation; il s'obtient aussi par ébullition du sel double de magnésie avec le mercure.

Fulminate acide d'argent. — Ce sel, qui est un fulminate d'argent et d'hydrogène, se forme dans des conditions énoncées déjà. C'est une poudre blanche, qui précipite, quand à du fulminate double d'argent et de potassium on ajoute la quantité d'acide azotique suffisante pour s'emparer du potassium; soit un équivalent d'acide azotique pour une molécule du sel double d'argent et de potassium.

Sel acide rougissant le tournesol, assez soluble dans l'eau bouillante; en tant qu'acide il dissout l'oxyde de mercure et donne un sel neutre : le fulminate d'argent et de mercure.

FULMINATE DE CUIVRE.

Le sel neutre est obtenu en faisant bouillir de l'eau contenant du fulminate de mercure et du cuivre.

Sel en cristaux verts, très peu soluble dans l'eau bouillante, faisant très facilement explosion.

Quand dans cette préparation on remplace le fulminate de mercure par celui d'argent, théoriquement la réaction doit être la même; mais, en fait, il paraît se former un produit différent.

Fulminate double de cuivre et d'ammonium. — Se prépare comme le fulminate double d'argent et d'ammonium. L'hydrogène sulfuré le transforme en acide sulfocyanique et en urée (Gladstone, *Ann. der Chem. u. Phar.*, t. LXVI, p. 1).

Fulminate double de cuivre et de potassium. — On fait réagir le cuivre sur le sel double d'argent et de potassium.

La potasse n'en précipite pas l'oxyde de cuivre; l'acide chlorhydrique le décompose.

ACIDE FULMINURIQUE.

Éq... $C^6H^3Az^3O^6$.

At... $C^3H^3Az^3O^3 = OH.Az : C \left\langle \begin{matrix} O.C : AzH \\ | \\ O.C : AzH. \end{matrix} \right.$

$= AzH^2.CO.CH(AzO^2)CAz$ (?).

Syn. — *Acide isocyanurique.*

Cet acide est monobasique. La formule générale du sel est $C^6H^2MAz^3O^6$.

Formation. — On l'obtient à l'état salin :

1° En chauffant le fulminate de mercure avec un chlorure alcalin ;

2° En chauffant le même sel avec un iodure alcalin ;

3° En chauffant le fulminate de mercure, en tube scellé, avec l'ammoniaque alcoolique à 80 degrés (Steiner);

4° Par action prolongée de l'eau bouillante sur le fulminate de mercure (Ehrenberg).

Il est à remarquer que le fulminate d'argent chauffé avec les chlorure et iodure alcalins ne donne point une réaction aussi régulière.

Préparation. — L'acide libre se prépare en partant du sel de plomb ou du sel d'argent. On décompose par l'acide sulfhydrique le fulminurate de plomb ou d'argent.

Propriétés. — Cet acide cristallise en masse confuse, soluble dans l'eau et dans l'alcool. Sa solution aqueuse colore en rouge le bois de sapin. De sa solution alcoolique saturée à chaud il se sépare par le refroidissement en petits cristaux prismatiques, incolores et anhydres. Il détone à 145 degrés, ou plus exactement à 145 degrés l'acide fulminurique et ses sels se décomposent brusquement avec une sorte d'explosion. Chauffé avec les acides minéraux, il donne de l'ammoniaque, du gaz carbonique et de l'acide oxalique. Les alcalis exercent de même une action décomposante, mais moins marquée que les acides (Steiner).

Quand on chauffe le fulminurate d'argent avec de l'acide chlorhydrique concentré, un atome d'azote se sépare en donnant de l'hydroxylamine (Ehrenberg). Quand on traite cet acide par la chaux sodée au rouge, les deux tiers seulement de l'azote se dégagent à l'état d'ammoniaque.

Avec l'alcool et l'acide chlorhydrique on obtient :

$$C^8H^6AzO^{10},C^4H^5.$$

Le sel argentique de cet acide étant en suspension dans l'eau, le chlore le transforme en acide chlorofulminurique; de même le brome donne de l'acide

bromofulminurique. Le chlorure de chaux donne de la chloropicrine; l'eau de brome donne du dibromoacétonitrile.

Le fulminurate d'ammoniaque sec, en poudre, et en petite quantité, étant arrosé avec cinq à six fois son poids d'acide sulfurique concentré, la masse s'échauffe, du gaz carbonique se dégage, la réaction devient violente et il faut refroidir. L'acide carbonique entraîne des vapeurs irritantes, qui se condensent en gouttes huileuses qui finalement cristallisent. Ces cristaux, fusibles vers 40 degrés, sont du cyanure de méthyle mononitré. Si au contraire l'acide sulfurique est employé de façon à n'exercer qu'une action modérée, on a du gaz carbonique, du sulfate d'ammoniaque et un précipité blanc cristallin, fusible à 216 degrés et dont on parlera plus loin.

SUR LA CONSTITUTION DE L'ACIDE FULMINURIQUE

D'après A. Ehrenberg (*Jour. für prakt. Chem.* [2], t. XXXII, p. 97 à 111; *Bull. chim.*, t. XLV, p. 763), le fulminurate d'argent (10 grammes) ayant été chauffé avec de l'acide chlorhydrique concentré (30 grammes), à 110 degrés, en tubes scellés pendant quelques heures, à l'ouverture des tubes du gaz carbonique se dégage mélangé de traces d'oxyde de carbone. Le contenu des tubes, séparé du chlorure d'argent formé et évaporé à sec fournit une masse cristalline de chlorure d'ammonium et de chlorhydrate d'hydroxylamine; en vase ouvert on retrouve également du chlorhydrate d'hydroxylamine, mais l'action est lente. La formation constante d'hydroxylamine aux dépens de l'acide fulminurique rend probable la présence dans ce composé, d'un groupe oximidique, at. = Az — OH. D'après Ehrenberg, la formule de constitution la plus probable serait :

$$\mathrm{Az(OH)=C} \left\langle \begin{array}{l} \mathrm{OC = AzH} \\ \quad | \\ \mathrm{C = AzOH.} \end{array} \right.$$

Sels de l'acide fulminurique.

Ces sels ont été étudiés par Liebig, Steiner, Ehrenberg et Schischkow, mais spécialement par Steiner.

Fulminurate d'ammoniaque :

$$C^6H^2(AzH^4)Az^3O^6.$$

On prépare ce sel en chauffant 60 à 70 grammes de fulminate de mercure humide avec 700 à 800 centilitres d'eau et 60 centilitres d'une solution de chlorure d'ammonium, saturée à froid. Par addition d'ammoniaque on détermine la formation d'un précipité, on filtre et l'on évapore (Liebig).

Ce sel cristallise en prismes monocliniques; un peu plus solubles dans l'eau

froide que le sel de potasse, c'est-à-dire solubles dans moins de 10 parties d'eau, insolubles dans l'alcool.

Les cristaux du fulminurate d'ammoniaque ont été étudiés par Gadolin, puis par Rammelsberg.

Formes observées : h^1; a^1; a^3; o^3; $b^3/_4$; $e^3/_2$. Angles : $h^1a^1 = 139° 1'$; $h^1a^3 = 105° 35'$; $h^1o^3 = 120° 41'$. Angles des axes $= 81° 4'$ (Gadolin).

Angles : $pa^1 = 120° 6'$; $po^1 = 133° 58'$; $d^1/_2\ d^1/_2 = 74° 42'$. Angle des axes $= 79° 6'$ (Rammelsberg).

Il se combine au sulfocyanate de mercure. Le composé formé,

$$2C^6H^2.AzH^4.Az^3O^6,3Hg^2.(C^2AzS^2)^2,$$

est obtenu quand on fait réagir sur le sel d'ammoniaque 1 partie de sulfocyanate de mercure et 6 parties d'eau à 60 degrés (Ehrenberg). Après filtration et évaporation, on a ce sel double en cristaux fusibles à 150 degrés. L'eau le décompose ; si l'on tente de l'y faire recristalliser, on obtient un nouveau sel :

$$C^6H^2.AzH^4.Az^3O^6,2C^2AzHgS^2,$$

cristallisable et fusible à 161 degrés.

Une nouvelle action de l'eau sur ce dernier sel donne :

$$C^2AzHgS^2 \quad \text{et} \quad 3C^6H^2.AzH^4.Az^3O^6.2C^2AzHgS^2.$$

Ce dernier sel fond à 156 degrés.

Sel de potasse :

$$C^6H^2KAz^3O^6.$$

Ce sel se prépare comme le sel d'ammoniaque.

Dans une solution concentrée et chaude de chlorure de potassium, renfermant une partie de chlorure, on ajoute peu à peu 2 parties de fulminate de mercure. On filtre la liqueur chaude, et l'on traite par l'acide sulfhydrique le précipité qui se sépare pendant le refroidissement (Schischkow).

Prismes monocliniques, solubles dans 10 parties d'eau froide, insolubles dans l'alcool.

Formes observées : p; a^1; o^1; h^1; m; $d^1/_4$. Angles : $mm = 56° 32'$; $pa^1 = 125° 1'$; $po^1 = 132° 58'$. Angles des axes $= 83° 25'$ (Gadolin et Rammelsberg). Clivage : p. Chauffé, ce sel détone au-dessus de 225 degrés ; on obtient un mélange gazeux, d'un volume d'azote et de deux volumes de gaz carbonique, et un résidu soluble contenant du cyanate de potasse.

Ce sel, aussi bien que celui d'ammonium, présente des propriétés optiques intéressantes (O. R. Rood, *Ann. d. Chem. u. Phar.*, t. XCV, p. 291).

Sel de soude. — Prismes solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Sel de lithine. — Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Sel de magnésie :

$$\text{Éq...}\quad C^6H^2MgAz^3O^6 + 5HO.$$
$$\text{At...}\quad Mg(C^3H^2Az^3O^3)^2 + 5H^2O.$$

Aiguilles cristallines solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Sel de chaux. — Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Sel de baryte :

$$\text{Éq...}\quad C^6H^2BaAz^3O^6 + H^2O^2.$$
$$\text{At...}\quad Ba(C^3H^2Az^3O^3)^2 + 2H^2O.$$

On le prépare en additionnant de chlorure de baryum une solution saturée d'un sel alcalin. De fines aiguilles se déposent; elles sont solubles dans beaucoup d'eau et se séparent alors sous forme de prismes clinorhombiques, qui ont été étudiés par Rammelsberg.

Ils perdent leur eau de cristallisation entre 150 et 180 degrés.

Sel de strontiane. — Cristaux clinorhombiques. Formes observées : $b^{1/2}$; $d^{1/2}$; p; h^1. Angles : $b^{1/2}\, b^{1/2} = 47°42'$; $d^{1/2}\, d^{1/2} = 53°4'$; $p b^{1/2} = 102°57'$. Angle des axes $= 82°50'$ (Rammelsberg).

Sel de zinc :

$$C^6H^2ZnAz^3O^6 + 5HO.$$

Longues aiguilles, solubles dans l'eau froide et dans l'alcool chaud.

Sel ferreux. — Beaux prismes vert clair, obtenus en chauffant un fulminurate alcalin avec de l'acétate ferreux.

Sel de mercure :

$$C^6H^2HgAz^3O^6.$$

Poudre cristalline.
On a obtenu aussi :

$$C^6H^2HgAz^3O^6,HgO.$$

Sel de plomb :

$$C^6H^2PbAz^3O^6 + H^2O^2.$$

Aiguilles peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau chaude. On a constaté que l'acétate de plomb ne précipitait pas les isocyanurates alcalins, tandis que le sous-acétate les précipite. Le précipité est blanc et cristallin. Sa solution dans l'eau bouillante dépose des cristaux jaunâtres, dont l'analyse a conduit à la formule atomique :

$$Pb(C^3H^2Az^3O^3)^2.PbO, \quad \text{ou peut-être} \quad \left.\begin{matrix} C^3H^2Az^3O^3 \\ HO \end{matrix}\right\rangle Pb.$$

Sel de cuivre :

$$C^6H^2CuAz^3O^6 + 2H^2O^2.$$

Cristaux rhombiques, vert-émeraude.

Sel de cuprammonium :

$$\text{Éq...}\quad (C^6H^2CuAz^3O^6)^2,4AzH^3.$$
$$\text{At...}\quad Cu(C^3H^2Az^3O^3)^2,4AzH^3.$$

On a écrit encore :

$$(C^3H^2Az^3O^3)^2(Az^2H^6Cu) + 2AzH^3.$$

C'est le sel le plus caractéristique. On le prépare en portant à l'ébullition une solution d'acide isocyanurique, additionnée de sulfate de cuivre ammoniacal et d'ammoniaque. Le sel cristallise par le refroidissement. Magnifiques prismes brillants, bleu foncé, presque insolubles dans l'eau, légèrement solubles dans l'ammoniaque.

Sel inaltérable à l'air, et se décomposant avec explosion au-dessus de 150 degrés.

Sel d'argent :

$$C^6H^2AgAz^3O^6.$$

A une solution chaude de fulminurate alcalin on ajoute du nitrate et par le refroidissement le fulminurate d'argent se sépare.

Longues aiguilles soyeuses, à peine solubles dans l'eau froide, et assez solubles dans l'eau chaude. La chaleur les décompose comme le cyanate d'argent.

Éthers fulminuriques ou isocyanuriques.

On peut obtenir des éthers se rattachant à l'acide fulminurique.

L'éther obtenu avec l'alcool éthylique se prépare en faisant passer du gaz chlorhydrique dans de l'alcool au sein duquel on a délayé de l'isocyanurate de potasse.

Préparation de l'éther éthylique. — Quand on prépare cet éther, on doit cesser l'arrivée de l'acide chlorhydrique quand la totalité du sel de potasse est décomposée, car un excès d'acide chlorhydrique décomposerait l'éther en formant un autre corps cristallin. La réaction produite et arrêtée à temps, on chasse l'alcool par distillation et l'eau sépare un liquide aromatique non volatil sans décomposition. Cependant on peut distiller cet éther dans un courant de vapeur d'eau (on peut même diminuer si l'on veut la pression). Le liquide distillé dans ces conditions est agité avec de l'éther ordinaire, l'éther est séparé et évaporé; il laisse l'éther fulminurique (Ehrenberg, *Jour. für prakt. Chem.* [2], t. XXXII, p. 106; Schiskow, *Ann. der Chem. u. Phar.*, t. XCVII, p. 61).

Propriétés de l'éther éthylique.— Cet éther est une huile, qui se décompose peu à peu, décomposable si l'on veut la distiller, sensiblement soluble dans l'eau. Il réduit à chaud la solution d'argent ammoniacal avec formation d'un miroir métallique. La potasse alcoolique saponifie déjà l'éther à froid, cependant on peut obtenir des combinaisons directes avec l'ammoniaque et les alcoolates alcalins. Cet éther se combine également à l'anilime.

La *combinaison ammoniacale* répond à une molécule d'éther et une molécule de gaz ammoniac; elle se forme en mélangeant une solution éthérée de l'éther et une solution alcoolique d'ammoniaque. Des cristaux plats se séparent (Ehrenberg). Ils fondent à 125 degrés en perdant une partie du gaz ammoniac. Ils sont solubles dans l'eau, et décomposés par les acides qui s'emparent de l'ammoniaque.

La **combinaison avec l'aniline** répond au même mode de formation. Au bout de quelques jours, de petits prismes soyeux et incolores se séparent. Ils fondent vers 100 degrés en brunissant, et sont peut-être, d'après certains chimistes, l'anilide de l'acide isocyanurique. Mais, d'après Ehrenberg, ils fondent à 81 degrés, sont très solubles dans l'alcool et encore plus solubles dans l'éther (Ehrenberg, *Jour. für prakt. Chem.* [2], t. XXXII, p. 108).

ACIDES CHLORÉ ET BROMÉ

On a indiqué parmi les propriétés de l'acide fulminurique celle qu'il possède de donner un acide chloré et un acide bromé sous l'influence de ces deux halogènes. Décrivons brièvement ces deux composés.

ACIDE CHLOROFULMINURIQUE.

Éq... $C^6H^2ClAz^3O^6$.
At... $C^3H^2ClAz^3O^3$.

Formation. — Cet acide résulte de l'action du chlore sec, sur de l'éther ordinaire sec, tenant en suspension du fulminurate d'argent (Ehrenberg, *Jour. für prakt. Chem.*, t. XXXVII, p. 111; *Bull. chim.*, t. XLV, p. 762).

Préparation. — Après réaction, dans les conditions qui viennent d'être indiquées, la solution éthérée est évaporée à l'air libre; le résidu est repris par le chloroforme dans lequel il cristallise.

Propriétés. — Cristaux en forme allongée, décomposables par l'eau, qui les dissout facilement, solubles dans l'alcool et l'éther; décomposables par les acides et les bases. Un équivalent d'hydrogène peut être remplacé par 1 équivalent de métal; on a obtenu ainsi des sels d'argent, $C^6HAgClAz^3O^6$.

ACIDE BROMOFULMINURIQUE.

Éq... $C^6H^2BrAz^3O^6$.
At... $C^3H^2BrAz^3O^3$.

Formation et préparation.—Même mode opératoire que pour l'acide chloré. On fait tomber goutte à goutte du brome dans de l'éther tenant en suspension du fulminurate d'argent, jusqu'à ce que le produit ait pris une coloration jaune persistante. On filtre et l'on évapore à froid; on obtient une masse cristalline, soluble dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans la ligroïne, la benzine et le sulfure de carbone.

Ce corps se décomposerait sous l'influence de l'eau tiède en dégageant de l'acide carbonique.

Propriétés. — Cristaux délicats et fins, légèrement solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther; décomposables moins facilement par l'eau que l'acide chlorofulminurique. Son *sel d'argent* est insoluble.

Ce sel, at. $C^3Ag^2BrAz^3O^3$, en présence d'une solution éthérée d'iode, précipite de l'iodure d'argent, et le liquide laisse par évaporation une masse cristalline impure.

ACIDE ISOFULMINURIQUE.

Formation. — C'est un acide qui se forme quand on tente de mettre en liberté l'acide fulminurique (Ehrenberg). Il a été indiqué à propos de l'acide fulminurique.

Préparation. —Du fulminate de mercure étant en suspension dans de l'éther absolu, on y dirige à zéro du gaz chlorhydrique bien sec; puis on introduit ensuite peu à peu cette liqueur dans de l'ammoniaque aqueuse, maintenue en excès. La couche aqueuse est séparée, filtrée et évaporée à l'air libre. Du fulminuramide, peu soluble dans l'eau, se sépare alors. La liqueur filtrée est purifiée par addition d'ammoniaque ajoutée en quantité suffisante, et après refroidissement on filtre. Le sel mercuriel du nouvel acide reste sur le filtre; on le décompose par l'acide sulfurique et on le sépare par l'éther. La solution éthérée, évaporée laisse un résidu qu'on purifie par lavage à l'éther froid. On en fait alors un sel ammoniacal qui cristallise; de ce sel on dégage l'acide par l'acide chlorhydrique en présence d'alcool; une addition suffisante d'éther pur précipite le chlorure d'ammonium. Le liquide filtré est évaporé, et le résidu, cristallisé à nouveau dans l'alcool absolu, est séparé et séché par un filtre à succion.

Propriétés.— Poudre, qui chauffée se colore sans fondre, soluble dans l'eau et dans l'alcool absolu. C'est un acide monobasique. Les principaux sels sont :

Le *sel ammoniacal*, qui est une poudre très solubled ans l'alcool ; se colorant en rouge-sang, puis en rouge foncé par le chlorure ferrique ;

Le *sel de baryte*, qui est en petites tables, insolubles dans l'alcool, peu solubles dans l'eau froide ;

Le *sel d'argent*, qui est un précipité amorphe, insoluble dans l'eau froide. Il se dissout dans 1000 parties d'eau bouillante et cristallise en fines aiguilles par le refroidissement de cette solution aqueuse.

FULMINURAMIDE.

Éq... $C^6H^4Az^4O^4$(?).

On a vu sa formation et le moyen de l'obtenir à la préparation de l'acide isofulminurique.

Nous ne nous arrêterons point à l'étude de cet amide ; disons simplement qu'il donne des composés complexes, tels que sa combinaison avec l'ammoniaque et l'oxyde de cuivre, sa combinaison avec l'azotate d'argent (voy. Ehrenberg, *Journ. für prakt. Chem.* [2], t. XXX, p. 48).

ACIDE MÉTAFULMINURIQUE.

Éq... $C^6H^3Az^3O^6 + 3H^2O^2$.
At... $C^3H^3Az^3O^3 + 3H^2O$.

SYN. — *Acide isocyanurique.*

La qualification acide isocyanurique, appliquée souvent à l'acide fulminurique, semble devoir être réservée de préférence à l'acide qui se forme quand on traite le fulminate de soude par l'acide sulfurique étendu, réaction dans laquelle de l'acide isocyanilique, éq. C^2AzHO^2 prend naissance (Scholvien).

Préparation. — 200 grammes de fulminate de mercure en suspension dans 800 grammes d'eau sont agités avec de l'amalgame de sodium, on verse peu à peu, en refroidissant, 250 centimètres cubes d'une solution d'acide sulfurique (eau, 5 parties ; acide sulfurique, 1 partie). On agite avec de l'éther, et la liqueur éthérée est évaporée sans dépasser 30 degrés dans un courant d'air. Par le refroidissement, l'acide métafulminurique cristallise, pendant que l'acide isocyanilique reste en dissolution.

Propriétés. — Aiguilles, fusibles à 81 degrés, très solubles dans l'alcool et la benzine.

Corps peu stable ; se décomposant, sous l'influence du temps, en dégageant de l'acide cyanhydrique. Dans l'exsiccateur sulfurique, il ne perd que bien lentement son eau de cristallisation. Il cristallise anhydre dans l'éther.

L'acide anhydre fond à 106 degrés.

L'acide chlorhydrique concentré forme à chaud de l'hydroxylamine; la lessive de potasse en dégage de l'ammoniaque.

Au bout de quelques mois, il se transforme en acide β-isofulminurique.

Sels.

L'acide métafulminurique possède nettement la fonction acide, et donne des sels bien cristallisés.

Sel d'ammoniaque. — Il se sépare en petits cristaux brillants, quand on conserve une solution aqueuse du sel suivant.

Sel biammoniacal. — Précipité amorphe, jaune-citron, obtenu avec une solution alcoolique d'ammoniaque. 2 H de l'acide sont remplacés par $2\,AzH^4$.

Ce sel est peu stable, car il est décomposé par l'eau.

Sel tripotassique. — Sel jaune, soluble dans l'eau; insoluble dans l'alcool.

Sel de plomb :

$$\text{Éq}\ldots\ C^6HPb^2Az^3O^6 + H^2O^2.$$

Précipité jaune-citron qui se sépare d'une solution aqueuse de l'acide quand on y ajoute de l'acétate de plomb.

Sel très peu soluble dans l'eau bouillante.

Sel diargentique. — Il renferme une molécule d'eau. Précipité gélatineux, rouge-cinabre, qui se forme quand on ajoute de l'azotate d'argent à la solution de l'acide. Séché, il devient pulvérulent et détone violemment, soit par le frottement, soit quand on le chauffe à 86 degrés.

Sel de méthylamine. — Il est composé de deux molécules de méthylamine et d'une molécule d'acide. Petites aiguilles, jaunes.

ACIDE β-ISOFULMINURIQUE.

On sait comment il se forme. Cet acide cristallise dans l'eau en petites aiguilles brillantes, renfermant 2 1/2 H^2O^2; quand ces cristaux sont chauffés vite, ils fondent à 188 degrés. Maintenus à 100 degrés longtemps, ils perdent leur eau et fondent alors à 196 degrés en se décomposant. Cet acide est soluble à 10 degrés dans 32 parties d'eau, à 15 degrés dans 15,2 parties d'alcool à 95 degrés.

Sels.

Sel monoammonique. — Il est en aiguilles obtenues quand on évapore une solution ammoniacale de l'acide. Corps très soluble dans l'eau.

Sel monobarytique. — Tables microscopiques.

Sel monoargentique. — Précipité, insoluble dans l'eau froide; cristallisant par le refroidissement de la solution dans l'eau bouillante en petites aiguilles.

ACIDE ISOCYANILIQUE.

Éq... C^2AzHO^2.
At... $CAzHO$.

Préparation. — On sait comment il se forme (voy. *Acide métalfuminurique*).

L'eau mère éthérée de la préparation de l'acide métafulminurique est additionnée d'eau et évaporée à l'air. Les cristaux qui se séparent sont lavés à l'eau froide, ou avec de l'eau à 30 degrés environ. On les reprend alors par de l'eau chauffée d'abord à 50 degrés, puis à 80 degrés, et enfin à 100 degrés. On purifie les cristaux obtenus par recristallisation dans l'eau bouillante.

Propriétés. — Cet acide est en aiguilles brillantes, solubles à 20 degrés dans 400 parties d'eau, très solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. C'est du reste par refroidissement de sa solution aqueuse bouillante qu'on le fait cristalliser. Il ne détone pas par la chaleur, et peut cristalliser sans altération dans l'acide chlorhydrique même très concentré. Il précipite par la plupart des solutions salines métalliques.

L'action de la potasse mérite d'être signalée : à chaud, une solution de potasse très concentrée développe une coloration rouge violet très vive. Par addition d'alcool, un sel rouge violet précipite. Ce sel dissous dans l'eau donne avec le sous-acétate de plomb un précipité violet, rouge vif :

At... $Pb^3.C^3H^4Az^4O^6$,

qui détone violemment par la chaleur. Par double décomposition d'un sel de cet acide et d'un sel de plomb, on a obtenu aussi un composé qui, d'après les chiffres donnés à l'analyse, est :

At... $C^3H^4Az^4O^6.Pb^2$.

(L. Scholvien, *Jour. für prakt. Chem.*, t. XXXII; *Contrib. à l'étude de l'acide fulminurique*, p. 461 à 486; *Bull. chim.*, t. XLVI, p. 525 et 526.)

NITROACÉTONITRILE.

Éq... $C^4H^2Az^2O^4$.
At... $C^2H^2Az^2O^2 = C^2H^2(AzO^2).CAz$.

Ce corps est plutôt un polymère du nitroacétonitrile :

Éq... $(C^4.H^2Az^2O^4)^n$.
At... $(C^2H^2Az^2O^2)^n$.

Le mononitroacétonitrile se forme quand on chauffe du fulminurate d'ammoniaque avec 5 à 6 parties d'acide sulfurique concentré, ou en opérant comme il a été dit à l'acide fulminurique, car les conditions dans lesquelles on détermine la réaction ont une importance capitale. En effet, quand on arrose du fulminurate d'ammoniaque sec et en poudre, avec cinq à six fois son poids d'acide sulfurique concentré, employé par fractions, la masse s'échauffe notablement; du gaz carbonique se dégage et l'on doit refroidir en agitant. Le gaz carbonique entraîne des vapeurs irritantes, qui se condensent en gouttelettes huileuses se solidifiant en cristaux incolores, volatils, fusibles vers 40 degrés. Ils sont insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther; ils brûlent à l'air avec une flamme brillante.

La formule de ce composé étant $C^4H^2Az^2O^4$, on peut l'écrire $C^2H^2(AzO^4).C^2Az$ et le qualifier cyanure de méthyle mononitré. Quand on modère l'action de l'acide sulfurique sur le fulminurate d'ammoniaque, il se dégage peu à peu et régulièrement de l'acide carbonique; quand l'effervescence cesse, même en chauffant, on a une liqueur qui à froid fournit par addition d'eau un précipité cristallin blanc qu'on purifie après lavage en le faisant recristalliser dans l'eau bouillante. Dans l'eau mère reste du sulfate d'ammoniaque.

Les cristaux obtenus sont solubles sans altération dans l'eau bouillante et dans les acides sulfurique et azotique, insolubles dans l'eau froide, l'alcool et l'éther. Ils fondent à 216 degrés, mais en se décomposant, puis ils déflagrent. Ces cristaux sont vraisemblablement un polymère de l'acétonitrile mononitré. Ce corps précipite le nitrate mercurique et l'azotate d'argent.

A la température de l'ébullition, l'eau de baryte en dégage de l'ammoniaque, en même temps que se forme du carbonate de baryte et le sel d'un acide non analysé. L'hydrogène, produit par action de l'acide chlorhydrique sur l'étain, réduit cet acétonitrile; il se forme du chlorure d'ammonium et une amine primaire (Steiner).

DINITROACÉTONITRILE.

Éq... $C^4HAz^3O^8 = C^4H(AzO^4)^2Az.$
At... $C^2HAz^3O^4 = CH(AzO^2)^2.CAz.$

Formation et préparation. — Ce corps se forme aux dépens du cyanure de méthyle trinitré, ou trinitroacétonitrile, par action du gaz hydrogène sulfuré en présence d'éther. Ordinairement une action de ce genre transforme le groupe hypoazotide en un groupe amidogène; ici, l'hydrogénation allant plus loin, le groupe AzO^4 devient AzH^4. La formule de réaction est:

$$C^2(AzO^4)^3.C^2Az + 4H^2S^2 = 4S^2 + C^2(AzO^4)^2(AzH^4)C^2Az + 2H^2O^2.$$

Le composé $C^2(AzO^4)^2(AzH^4)C^2Az$ est un sel ammoniacal de l'acétonitrile binitré. Ce qui le prouve, c'est que, traité par l'acide sulfurique concentré, ce corps perd AzH^3; la solution sulfurique abandonne à l'éther un corps qui, après évaporation, se présente sous forme d'un liquide épais, sirupeux, d'où se séparent finalement des cristaux de dinitroacétonitrile (Schischkow, Rösing).

Propriétés. — Le dinitroacétronitrile est un corps incolore, cristallisé en belles aiguilles brillantes, solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther, se volatilisant vers 100 degrés en développant une odeur irritante.

Ce corps joue le rôle d'acide monobasique. Ses sels sont solubles dans l'eau et cristallisables.

Le *sel ammoniacal :*

$$C^2H(AzO^4)^2C^2Az.AzH^3,$$

est en aiguilles, peu solubles dans l'alcool. Par action de l'oxyde d'argent, à l'ébullition dans l'eau, on obtient un produit de monosubstitution argentique, $C^2Ag(AzO^4)^2C^2Az.AzH^3$, peu soluble dans l'eau froide.

Le *sel de potassium :*

$$C^2K(AzO^4)^2.C^2Az,$$

est cristallisable.

Le *sel d'argent :*

$$C^2Ag(AzO^4)^2.C^2Az$$

est également cristallisé. Sec, il détone par le choc; le brome, en présence de l'eau, le convertit en une huile ayant la composition de l'acétonitrile bromobinitré, soit $C^2Br(AzO^4)^2C^2Az$. Par action de l'acide azotique fumant on transforme le dinitroacétonitrile en trinitroacétonitrile, c'est-à-dire qu'on revient ainsi par réaction inverse à la formation du corps dont on était parti pour obtenir le dinitroacétonitrile.

TRINITROACÉTONITRILE.

Éq... $C^4Az^4O^{12}$.
At... $C^2Az^4O^6 = C(AzO^2)^3.CAz$.

Composé obtenu par Schischkoff :

Formation. — On fait réagir un mélange d'acides azotique monohydraté et sulfurique sur l'acide fulminurique :

$$C^2H(AzO^4).C^2Az.C^2O^2.AzH^2 + 2AzHO^6,$$
$$\text{ou } C^6H^3Az^3O^6 + 2AzHO^6 = C^2O^4 + AzH^3 + H^2O^2 + C^2(AzO^4)^3.C^2Az.$$

Préparation. — La marche à suivre pour préparer ce composé est la suivante :

On prépare d'abord un mélange à volumes égaux d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique monohydraté ; après refroidissement, on le verse dans un matras auquel on ajoute un tube abducteur, plongeant lui-même dans un second matras rempli d'eau : le mélange occupe au plus la moitié du matras. On introduit alors peu à peu du fulminurate de soude réduit en poudre, cette introduction étant faite par fractions afin d'éviter une réaction trop énergique. Après chaque addition on agite. Le mélange s'échauffe, dégage du gaz carbonique et un sel ammoniacal se forme dans la liqueur ; en même temps un composé liquide, volatil, se rassemble en couche huileuse à la surface du mélange ; mais ce composé liquide est partiellement entraîné à l'état de vapeur par le gaz carbonique qui se dégage ; il se dissout dans le second matras. Quand on a ajouté environ 10 grammes de fulminurate, on verse dans la liqueur de l'acide sulfurique, ce qui fait monter le liquide huileux dans le col du matras ; en chauffant légèrement le liquide inférieur s'éclaircit. Finalement, le gaz carbonique ne se dégageant plus, on refroidit et l'on enlève la masse supérieure solidifiée. Elle est déposée sur une plaque poreuse, puis lavée avec une eau additionnée d'un peu de carbonate de soude. On fait fondre les cristaux au bain-marie avec de l'eau distillée ; puis, on distille le corps sur du chlorure de calcium dans un courant d'air sec à 60 degrés. Le rendement en trinitroacétonitrile répond encore aux deux tiers du fulminurate employé.

Propriétés. — Substance blanche, cassante à la température ordinaire, devenant molle par une faible élévation de température. Elle fond à 41°,5 en un liquide incolore ; vers 60 degrés elle prend une teinte foncée en se décomposant, et au-dessus de 60 degrés dégage des vapeurs nitreuses. Corps plus dense que l'eau, moins dense que l'acide sulfurique.

Chauffé au fond d'un tube à essai, brusquement jusqu'à 220 degrés, il détone fortement avec flamme bleuâtre ; à moins haute température, la décomposition s'effectue sans explosion.

Ce composé ne détone point par choc ou pression. Corps soluble dans l'éther, décomposé par l'eau, l'alcool et les acides.

En solution ammoniacale, il donne avec l'azotate d'argent un précipité :

$$C^4H^{14}Az^{10}Ag^2O^{26} = C^2(AzO^4)^3.C^2Az.Ag^2O^2.2AzH^3 + 2AzH^4AzO^6,$$

qui cristallise en aiguilles jaunes par refroidissement de sa solution dans l'eau bouillante.

DIBROMONITROACÉTONITRILE.

Éq... $C^4Br^2Az^2O^4$.
At... $C^2Br^2Az^2O^2 = CBr^2(AzO^2).CAz$.

Obtenu par Kekulé par action du brome sur le fulminate de mercure en présence d'eau.

Propriétés. — Cristaux fusibles à 50 degrés, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther ; par évaporation de ces solutions on obtient les cristaux. Ce corps ne distille pas sans décomposition, mais dans un courant de vapeur d'eau on peut le distiller sans le décomposer.

DIIODONITROACÉTONITRILE.

Éq... $C^4I^2Az^2O^4$.
At... $C^2I^2Az^2O^2 = CI^2(AzO^2).CAz$.

Il prend naissance par action ménagée de l'iode sur le fulminate de mercure délayé dans l'éther (Sell, Biedermann).

Propriétés. — Il est soluble dans l'éther et la benzine. De sa solution éthérée on l'obtient en prismes monocliniques, fusibles à 86 degrés en se décomposant très faiblement. Ils se décomposent totalement à 170 degrés.

L'hydrogène naissant, dégagé dans un milieu acide, soit l'action de l'acide chlorhydrique sur l'étain, le change en acide cyanhydrique et méthylamine :

$$\underbrace{C^2I^2(AzO^4)C^2Az}_{\text{Diiodonitroacétonitrile.}} + 3H^2 = C^2AzH + \underbrace{C^2H^3.AzH^2}_{\text{Méthylamine.}}$$

III

AMIDES DE L'ACIDE PROPIONIQUE

PROPIONAMIDE.

Éq... $C^6H^7AzO^2$.
At... $C^3H^7AzO = C^2H^5.CO.AzH^2$.

Formation. — 1° Théoriquement, en séparant du propionate d'ammoniaque une molécule d'eau :

$$C^6H^5.AzH^4.O^4 - H^2O^2 = C^6H^7AzO^2;$$

ou par le chlorure de propionyle et l'ammoniaque ; mais ce procédé n'a rien donné ;

2° Par action de l'ammoniaque sur l'éther propionique :

$$C^4H^4(C^6H^6O^4) + AzH^3 = C^6H^7AzO^2 + C^4H^4.H^2O^2.$$

C'est ainsi qu'il a été obtenu par MM. Dumas, Malaguti et Leblanc.

Préparation. — On peut, avec avantage, le préparer au moyen du propionate d'ammoniaque qu'on chauffe à 230 degrés (Hofmann) ; l'action de l'ammoniaque sur l'éther éthylpropionique constitue une préparation facile. On fait cristalliser dans le chloroforme.

Propriétés. — Cet amide cristallise en prismes plats, déliquescents, incolores, fusibles à 75-76 degrés (Sestini) ; 77 degrés (Hofmann), ou 79 degrés. Il bout à 213 degrés; la sublimation n'est que partielle. Poids spécifique = 1,0335 (Schröder).

Chauffé avec du potassium, il donne du cyanure de potassium, du gaz hydrogène et un carbure d'hydrogène.

Distillé avec l'acide phosphorique anhydre, il se transforme, par perte de H^2O^2, en propionitrile ou éther éthylcyanhydrique.

Le propionamide se combine à l'acide chlorhydrique. Il donne des dérivés chlorés et des dérivés bromés.

Chlorhydrates de propionamide.

1° Le *chlorhydrate*

$$C^6H^7AzO^2.HCl$$

se forme lorsqu'on fait agir le chlore humide sur le propionitrile. Il se produirait en même temps du propionamide dichloré, d'où résulte la formation

d'acide chlorhydrique, ce qui permet de représenter la production du chlorhydrate de propionamide par la formule suivante :

$$C^6H^5Az + H^2O^2 + HCl = C^6H^7AzO^2.HCl.$$

La réaction est très énergique. De l'éther cyanhydrique distille et laisse déposer des cristaux de chlorhydrate de propionamide, solubles dans l'eau et l'alcool.

2° Le *chlorhydrate*

$$(C^6H^7AzO^2)^2HCl$$

résulte de l'action d'une solution éthérée d'acide chlorhydrique sur le propionamide.

Le propionamide donne encore une *combinaison mercurique :*

Éq... $C^6H^5HgAzO^2$,
Az... $(C^3H^5AzO)^2Hg$,

cristallisée en tables quadratiques.

DÉRIVÉS CHLORÉS, BROMÉS ET IODÉS DU PROPIDNAMIDE

Dans ces dérivés, l'halogène peut remplacer H dans le groupement amidogène.

CHLOROPROPIONAMIDE.

Éq... $C^6H^6ClAzO^2$.
At... $CH^3.CHCl.CO.AzH^2$.

On agite de l'éther α-chloropropionique avec une solution aqueuse concentrée d'ammoniaque. Quant à l'éther α-chloropropionique, on l'obtient facilement en faisant réagir le chlorure de lactyle souillé d'oxychlorure de phosphore, en séparant l'éther par addition d'eau et en rectifiant. Cet amide est en houppes cristallisées, fusibles à 80 degrés, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

DICHLOROPROPIONAMIDE.

Éq... $C^6H^5Cl^2AzO^2$.
At... $CH^3.CCl^2.CO.AzH^2$.

Formation.— 1° D'après Otto, ce corps se forme quand on prépare le chlorhydrate de propionamide par le procédé indiqué plus haut (voy. *Chlorhydrates de propionamide*, 1°).

2° On l'obtient encore par action de l'ammoniaque sur l'éther dichloropropionique.

Propriétés. — On le fait cristalliser dans l'alcool aqueux, en prismes monocliniques, plats, fusibles à 116, à 117-118 degrés. Il est très soluble dans l'alcool, difficilement soluble dans l'eau.

Il donne une combinaison avec l'oxyde de mercure, combinaison en petites aiguilles, dont la formule est, d'après Otto :

$$2(C^6H^3Cl^2O^2.AzH^2).Hg^2O^2.$$

Le dichloropropionamide en solution chlorhydrique est décomposé par le chlorure de platine : tout l'azote est transformé en chloroplatinate d'ammoniaque (Otto).

Il importe de remarquer qu'il existe deux acides dichloropropioniques :

Soit l'acide $\alpha =$ at. $CH^3.CCl^2.CO.OH$,
et l'acide $\alpha\beta =$ at. $CH^2Cl.CHCl.CO.OH$.

On pourrait donc avoir deux acides : l'un dérivant de l'acide α et l'autre de l'acide $\alpha\beta$:

BIBROMOPROPIONAMIDE.

Éq... $C^6H^5Br^2AzO^2$.
At... $C^3H^3Br^2O.AzH^2$.

Théoriquement, cet amide dérive de l'acide bibromopropionique.

N. B. — Remarquer qu'on a deux acides dibromopropioniques. L'acide α et l'acide $\alpha\beta$:

$\alpha = CH^3.CBr^2.COOH$.
$\alpha\beta =$ at. $CH^2Br.CHBr.COOH$.

On peut donc, théoriquement, obtenir deux amides de même formule, amides bromés, simplement isomères.

PROPIONOBROMAMIDE.

Éq... $C^6H^6BrAzO^2$.
At... $C^3H^5O.AzHBr$.

On fait réagir 1 molécule de propionamide, 1 molécule de brome en solution dans la soude jusqu'à coloration jaune du liquide, et l'on agite avec de l'éther (Hofmann). Cristaux plats, fusibles à 80 degrés, solubles dans les dissolvants neutres, décomposés par les alcalis en gaz carbonique, acide bromhydrique et éthylamine.

Le brome peut donner également avec le propionamide, par action de 1 molécule de propionamide, 2 molécules de brome, 2 molécules de soude, à froid, un composé qui est du *bibromure de propionobromamide sodé :*

At... $C^3H^5O.AzNaBr.Br^2$,

en cristaux jaunes, que l'eau transforme en

At... $C^3H^5O.AzBr^2$.

Ce dernier corps est en aiguilles rouges, fondant vers 100 degrés. C'est le propionodibromamide.

DIPROPIONAMIDE BROMÉ.

Éq... $C^{12}H^8Br^2O^4.AzH$.
At... $(C^3H^4BrO)^2AzH$.

Ce composé dérivé du propionitrile, se rattache au propionamide.

Il se forme en faisant réagir molécules égales de brome et de propionitrile au bain-marie et en faisant bouillir avec l'eau le produit obtenu.

Il présente l'aspect d'aiguilles cristallines blanches, fusibles à 148 degrés; solubles dans l'eau bouillante, mais décomposables par une ébullition prolongée (Engler, *Bull. de la Soc. chim.*, 1868, t. IX, p. 71).

IODOPROPIONAMIDE.

Éq... $C^6H^6IAzO^2$.
At... $CH^2I.CH^2.CO,AzH^2$.

Ce corps, d'après la formule de constitution, est le β-iodopropionamide, l'acide iodopropionique étant

At... $CH^2I.CH^2.COOH$.

Cristaux tabulaires, fusibles à 100 degrés, solubles dans l'eau (Henry).

Si dans la formule de ce corps on suppose I remplacé par du cyanogène, on aura le *β-cyanopropionamide :*

At... $CH^2.CAz.CH^2.CO.AzH^2$,

préparé par Pinner en faisant digérer du bromure d'éthylène, du cyanure de potassium et de l'alcool.

C'est un corps cristallisant en grands prismes brillants, jaunes, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau chaude, décomposables, sans fondre, par la chaleur (Pinner, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XVI, p. 360).

DÉRIVÉ AMIDÉ DU PROPIONAMIDE

AMIDOPROPIONAMIDE.

Éq... $C^6H^8Az^2O^2$.
At... $C^3H^8Az^2O = CH^3.CH(AzH^2)CO.AzH^2$.

Ce corps, sur lequel on peut bien concevoir des doutes quant à la constitution, serait, d'après la formule atomique, de l'α-amidopropionamide.

Il existe en petite quantité dans l'urine, d'après Baumstark, qui le prépare comme il suit :

De l'urine est évaporée, puis le résidu est additionné d'alcool. La liqueur alcoolique filtrée est évaporée, le résidu acidulé à l'acide chlorhydrique, et agité avec de l'éther. On sursature alors le liquide acide par l'ammoniaque et on le précipite par le sous-acétate de plomb. La liqueur filtrée est débarrassée de l'excès de plomb par l'acide sulfurique, et évaporée à consistance sirupeuse. Le composé amidé et l'urée cristallisent; au moyen d'alcool concentré on enlève l'urée.

Propriétés. — Prismes peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau bouillante, insolubles dans l'alcool absolu et dans l'éther, fusibles au-dessus de 250 degrés.

Corps à fonction basique, donnant avec les acides des sels difficilement cristallisables et avides d'eau.

L'eau de baryte à 150 degrés en dégage du gaz carbonique, de l'ammoniaque et de l'éthylamine.

L'acide azoteux le transforme en acide sarcolactique.

DÉRIVÉ ACÉTIQUE DU PROPIONAMIDE

DIACÉTOPROPIONODIAMIDE.

Éq... $C^{14}H^{14}Az^2O^6$.
At... $AzH^2.C^3H^5O.AzH(C^2H^3O)^2$.

Ce corps, indiqué par Gautier, dérive du propionitrile, mais doit être rattaché au propionamide, car dans la réaction qui lui donne naissance il y a fixation d'eau.

On l'obtient en chauffant à 200 degrés molécules égales de nitrile propionique et d'acide acétique (Gautier) :

$$2C^4H^5,C^2Az + 2C^4H^4O^4 + H^2O^2 = C^{14}H^{14}Az^2O^6 + C^6H^6O^4.$$

Cristaux fusibles à 68 degrés, bouillant à 220 degrés; la potasse caustique les décompose en ammoniaque, acide acétique et acide propionique.

PROPIONITRILE.

Éq... C^6H^5Az.
At... $C^3H^5Az = C^2H^5.CAz = CH^3.CH^2.C \equiv Az$.

Syn. — *Nitrile propionique; cyanure d'éthyle; éther éthylcyanhydrique.*

Formation. — Ce nitrile se forme :

1° En chauffant au rouge de l'éthylsulfate de baryte et du cyanure de potassium (Pelouze) ;

2° Par distillation d'un mélange de cyanure de potassium et d'éthylsulfate de potasse;

3° Par distillation d'un mélange de propionate d'ammoniaque et d'acide phosphorique anhydre;

4° En chauffant à 100-105 degrés de l'éther éthylchlorhydrique ou iodhydrique et du cyanure de potassium pulvérisé en présence d'alcool.

5° On peut encore l'obtenir en distillant un mélange de cyanure de potassium et d'éther oxalique;

6° En traitant le propionamide par l'acide phosphorique anhydre, ou par le quintisulfure de phosphore;

7° Par action du chlorure de cyanogène gazeux sur le zinc-éthyle (Gal) :

$$(C^4H^5)^2Zn^2 + 2\,C^2AzCl = Zn^2Cl^2 + 2\,(C^4H^5.C^2Az);$$

8° Par action du cyanogène sur le zinc-éthyle (Frankland, Graham) :

$$(C^4H^5)^2Zn^2 + 4\,C^2Az = 2\,C^2AzZn + 2\,(C^4H^5.C^2Az).$$

Préparation. — 1° Pelouze indique de distiller un mélange de poids égaux d'éthylsulfate de baryte et de cyanure de potassium à une douce chaleur, les deux sels étant bien secs, pulvérisés et intimement mélangés. On lave le produit avec de l'eau pour enlever l'alcool et l'acide cyanhydrique dont il pourrait être souillé; on le maintient pendant quelque temps entre 60 et 70 degrés, puis on le rectifie sur du chlorure de calcium.

D'après M. Gautier, pour obtenir le nitrile pur, il faut traiter le produit de la distillation par un acide, agiter avec de l'oxyde de mercure, distiller, additionner de chlorure de calcium en employant une grande quantité de ce dernier sel. On sépare ensuite le nitrile et on distille.

2° On dissout l'éther éthylchlorhydrique ou iodhydrique dans l'alcool, on ajoute du cyanure de potassium pulvérisé et l'on chauffe dans un appareil à reflux. Quand la réaction est terminée, on distille jusqu'à siccité et l'on sépare l'alcool du propionitrile par distillation fractionnée.

Le produit ainsi préparé retient toujours de l'alcool, les points d'ébullition du propionitrile et de l'alcool étant trop rapprochés.

3° Quand on fait agir du cyanure de potassium sur de l'éther iodhydrique en présence d'alcool, on peut, au lieu d'employer un appareil à reflux, chauffer

à 180 degrés. Avec l'éther chlorhydrique, on ajoute 3 parties d'alcool à 85 degrés et il suffit de chauffer entre 100 et 150 degrés (Rossi).

4° En distillant le propionamide ou le propionate d'ammoniaque avec l'acide phosphorique anhydre on obtient un produit très pur.

Propriétés. — C'est un liquide incolore, huileux, d'une densité de 0,801 à zéro, de 0,7937 à 7°,36, de 0,7998 à 4 degrés, de 0,789 à 12°,6; doué à l'état pur d'une odeur agréable. Différents chiffres ont été donnés pour le point d'ébullition, ce qui tient à la difficulté qui existe pour l'obtenir pur; ainsi certains chimistes disent qu'il possède une odeur alliacée, d'autres disant qu'il est doué d'une odeur agréable. M. Gautier fixe le point d'ébullition du propionitrile pur à 96°,5, Fittig à 98 degrés, Engler à 98°,1.

Pelouze avait primitivement admis le chiffre de 82 degrés, la détermination ayant été faite sur des produits impurs.

La difficulté qu'on éprouve à obtenir ce produit exempt d'isocyanure d'éthyle et d'alcool rend compte de la différence que l'on constate dans les résultats trouvés par différents chimistes. La chaleur de combustion, à l'état gazeux, est 471450^{Cal} (Thomsen, *Thermoch. Unters*, t. IV, p. 567).

Les principales réactions de ce corps sont les suivantes :

1° Le potassium l'attaque vivement, et dégage de l'hydrure d'éthylène. Il reste un résidu de cyanure de potassium et un polymère de l'éther cyanhydrique, qui est la cyanéthine :

$$(C^6H^5Az)^3 = C^{18}H^{15}Az^3.$$

2° La potasse en solution bouillante donne du propionate de potasse et dégage de l'ammoniaque, dédoublement conforme à ceux qu'éprouvent les amides et les nitriles, et qui différencie le propionitrile :

$$C^6H^6O^4 + AzH^3 - 2H^2O^2 = C^6H^5Az,$$

de son isomère, le nitrile formique de l'éthylamine :

$$C^2H^2O^4 + C^4H^7Az - 2H^2O^2 = C^6H^5Az,$$

lequel, dans les mêmes conditions, donnerait un formiate alcalin et de l'éthylamine.

3° L'hydrogène naissant se fixe sur le propionitrile pour donner de la propylamine :

$$C^6H^5Az + 2H^2 = \underbrace{C^6H^9Az.}_{\text{Propylamine.}}$$

4° L'acide sulfurique fumant le transforme en sulfate acide d'ammoniaque, acide carbonique et acide éthylène-disulfurique :

$$\underbrace{C^6H^5Az}_{\text{Propionitrile.}} + 3S^2H^2O^8 = C^2O^4 + S^2H.AzH^4.O^8 + \underbrace{C^4H^4.(S^2HO^6)^2.}_{\text{Acide éthylène-disulfurique.}}$$

Ce même acide se forme aussi par action de l'acide sulfurique fumant sur le propionamide et le nitréthane.

5° Il se combine directement, surtout à 100 degrés, avec le brome pour donner un bromure de propionitrile $C^4H^5.C^2AzBr^2$, que les atomistes représentent par

$$C^2H^5.CAzBr^2 = C^2H^4Br.CAz.HBr.$$

Corps en cristaux fusibles à 64 degrés, avides d'eau, et se décomposant sous son influence en bromure d'ammonium et dimonobromopropionamide (Engler).

6° Il se combine aux hydracides, aux chlorures métalliques acides et au chlorure de cyanogène. Du reste, un nitrile étant un composé incomplet, on conçoit immédiatement la possibilité d'autres combinaisons.

Au propionitrile se rattache un acétoxyl-propionitrile, dont le point d'ébullition est différent de celui de son isomère, le cyanoformiate d'éthyle (Louis Henry, *Bull. chim.*, t. XLVI, p. 62).

Aux propriétés indiquées, ajoutons les suivantes, constatées par Otto, en faisant agir le chlore sur le propionitrile (*Ann. d. Chem. u. Pharm.*, t. CXVI, p. 195; t. CXXXII, p. 181). Le chlore sec dirigé, à la lumière diffuse, dans le cyanure d'éthyle, donne un liquide épais, à odeur irritante et des cristaux se déposent. On a déjà indiqué cette réaction, car les cristaux formés sont du propionamide bichloré et un peu de propionamide monochloré fusible à 117-118 degrés. Quant à la partie liquide, elle donne à la distillation un liquide qui, rectifié plusieurs fois, distille finalement de 104 à 107 degrés, d'une densité égale à 1,431 à 15 degrés et répondant à la formule $C^6H^3Cl^2Az$; c'est du propionitrile bichloré. La partie non distillée est une masse colorée, d'aspect cristallin, qui par l'alcool donne des cristaux tabulaires ou prismatiques, fusibles à 74°,5, et dont la composition est la même que celle du liquide.

On formerait donc dans cette réaction du chlore sur le propionitrile ou deux propionitriles bichlorés isomères, ou un polymère du propionitrile bichloré. C'est par un phénomène d'hydratation que se forme du propionamide bichloré. Si le chlore agit en présence d'eau, il se forme de l'acide chlorhydrique, du propionamide et deux autres corps :

$C^{18}H^{15}Cl^5Az^2O^8$ fusible à 166°-168°,
$C^{18}H^{14}Cl^6Az^2O^8$ fusible à 151°-152°.

La combinaison chlorhydrique du propionitrile donne, avec l'aniline, une base $C^{48}H^{12}Az^2$, et avec le phénol sodé une autre base de formule incertaine $C^{18}H^{11}AzO^2$ (Michael, Wing).

CHLORHYDRATE DE PROPIONITRILE.

$$C^6H^5Az.HCl.$$

On a proposé pour ce sel la formule atomique douteuse :

$$C^2H^5.CCl.AzH.$$

On le prépare :

1° En laissant en contact pendant deux mois du gaz chlorhydrique sec et le nitrile.

2° On a vu déjà un autre mode de formation du chlorhydrate de ce nitrile.

3° On dissout du gaz chlorhydrique dans du propionitrile, puis on chauffe en tubes scellés à 100 degrés. La combinaison s'effectue (Gautier).

Préparation. — Quand on prépare ce corps à la température ordinaire en faisant intervenir l'action du temps, en ballon scellé, au bout d'un mois environ, la solution de gaz chlorhydrique dans le propionitrile se prend en cristaux que l'on purifie par redissolution et cristallisation.

Propriétés. — Corps en cristaux, fusibles à 121 degrés et s'obtenant bien au moyen de l'eau bouillante qui, par refroidissement, abandonne des cristaux (Gautier).

La solution aqueuse de ce chlorhydrate, sous l'influence du temps, fixe $2H^2O^2$ en formant du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'acide propionique.

BROMHYDRATE DE PROPIONITRILE.

L'acide bromhydrique se combine au propionitrile avec un tel dégagement de chaleur, qu'il faut refroidir pour éviter la volatilisation et l'altération de la matière.

Le bromhydrate formé $C^6H^5Az.2HBr$ est un corps très instable, qui fond à 50-55 degrés (Engler) (voy. Gautier, *Compt. rend.*, t. LXIII, p. 921).

Le bibromhydrate est décomposable par l'eau. Sous l'influence de l'eau on a :

$$C^6H^5Az.2HBr + 2H^2O^2 = C^6H^6O^4 + AzH^4Br + HBr.$$

Le *bromhydrate*

Éq... C^6H^5Az,HBr,
At... $C^2H^5.CAz.HBr$,

paraît ne pas avoir été obtenu.

On a un bibromure de propionitrile :

Éq... $C^6H^5AzBr^2$,

si l'on s'en rapporte simplement à la composition, mais ce corps peut être écrit :

Éq... $C^6H^4BrAz.HBr$.
At... $C^3H^4Br.CAz.HBr$.

Il est considéré par Engler comme un bromhydrate de bromopropionitrile. Il se forme en chauffant en tube à 100 degrés parties égales de cyanure d'éthyle et

de brome; puis en ajoutant à la masse, après disparition du brome, une nouvelle quantité de brome jusqu'à emploi d'un poids moléculaire égal : on a alors une masse cristalline qu'on exprime et qu'on purifie par sublimation.

Composé fusible à 64 degrés, commençant à se sublimer avec décomposition partielle vers 72 degrés.

Au contact de l'air, il attire l'humidité et se liquéfie. L'eau bouillante le transforme en dibromopropionamide monobromé, et en bromure d'ammonium.

La *combinaison avec le chlorure de bore*,

$$C^6H^5Az.BoCl^3,$$

est en prismes rhombiques (Gautier). Quand on chauffe ce corps, il fond sans altération sensible et peut se volatiliser en grande partie. Si l'on chauffe rapidement, il se dégage des vapeurs à odeur cyanique et la substance s'altère profondément. L'eau détruit ce composé, elle en régénère les générateurs, soit finalement de l'acide borique, de l'acide chlorhydrique et du cyanure d'éthyle.

Les combinaisons suivantes sont dues à Henke (*Ann. d. Chem. u. Phar.*, t. CVI, p. 280) :

Combinaison titanique, for. at..........	$2C^3H^5Az.TiCl^4$.
— stannique................	$2C^3H^5Az.SnCl^4$.
— antimonique.............	$C^3H^5Az.SbCl^5$.
— platinique...............	$2C^3H^5Az.PtCl^4$.
— aurique..................	$C^3H^5Az.AuCl^3$.
— chlorocyanée............	$C^3H^5Az.CAzCl$.

Cette combinaison chlorocyanée est un liquide, volatil à 60-68 degrés, décomposable par l'eau.

Avec le chlorure de carbonyle, on a for. at., $C^2H^5.CAz.COCl^2$. Ce corps, dit chloroxycyanéthyle, se forme quand on fait absorber à chaud de l'oxychlorure de carbone par le propionitrile (Henke).

C'est un liquide que l'eau décompose.

IODHYDRATE DE PROPIONITRILE.

En présence d'acide iodhydrique le proprionitrile se conduit comme en présence de l'acide bromhydrique; le composé formé est très instable.

CYANURE D'ÉTHYLE ET D'ARGENT.

Composé indiqué par E. Meyer. On obtient une huile visqueuse quand on chauffe en tube à 100 degrés un mélange d'éther éthyliodhydrique et de cyanure d'argent; par le refroidissement cette huile se solidifie; ou encore on a des cristaux très fins, quand on chauffe à 100 degrés iodure d'éthyle, cyanure d'argent et eau.

Par distillation sèche, ce corps donnerait du cyanure d'éthyle (E. Meyer,

Schlagdenhauffen). D'après Gautier, il donne de l'isocyanure d'éthyle. Distillé avec l'eau ou la potasse, il donne du cyanure d'éthyle, et un corps très odorant dont on le débarrasse par de l'acide sulfurique. La liqueur aqueuse renferme alors un sel d'éthylamine.

CYANURES DOUBLES DE PROPIONITRILE.

En dirigeant du gaz chlorhydrique dans une dissolution alcoolique d'acide ferrocyanhydrique, Buff a obtenu un composé auquel il attribue la formule :

$$\text{At...}\ 4(C^2H^5.CAz).Fe(CAz)^2 + 2\,C^2H^5.Cl + 6\,H^2O.$$

Ce corps est en cristaux décomposables à l'air et qui perdent leur eau de cristallisation dans l'exsiccateur en présence de chaux vive.

L'addition d'éther à leur solution alcoolique précipite des cristaux qui sont :

$$\text{At...}\ 4(C^2H^5.CAz).Fe(CAz)^2.6\,H^2O.$$

Ces derniers cristaux perdent leurs $6H^2O$ dans l'exsiccateur en présence de chaux vive (Buff, *Ann. der Chem. u. Phar.*, t. XCI, p. 253).

Than a préparé un sel de platine :

$$\text{Éq...}\ 2(C^4H^5.C^2Az)Pt^2(C^2Az)^2,2H^2O^2,$$
$$\text{At...}\ 2(C^2H^5.CAz).Pt(CAz)^2.2\,H^2O$$

(Than, *Ann. d. Chem. u. Phar.*, t. CVII, p. 315). Ce sel est en longs cristaux rhombiques roses, très solubles dans l'eau. La solution aqueuse de ce sel est décomposée par addition d'alcool; un composé acide bleu renfermant du platine précipite sous l'influence de l'alcool.

ACTION DU CYANURE DE MÉTHYLE SUR LE PROPIONITRILE EN PRÉSENCE DU SODIUM

CYANMÉTHÉTHINE.

$$\text{Éq...}\ C^{16}H^{13}Az^3.$$
$$\text{At...}\ C^8H^{13}Az^3.$$

Formation. — On fait réagir le cyanure de méthyle, le cyanure d'éthyle et le sodium (Riess, Meyer).

Préparation. — Ce composé est obtenu quand, à 10 parties d'un mélange de 1 molécule de cyanure de méthyle et de 2 molécules de cyanure d'éthyle, on ajoute 1 partie de sodium.

Par distillation, on retire les nitriles restés sans altération, on lave à l'eau la partie non volatile, et l'on fait cristalliser dans l'alcool d'abord et finalement dans la benzine. Il importe de ne point employer trop d'eau.

Propriétés. — Corps cristallisant en lamelles rhombiques brillantes, par évaporation de sa solution benzinique. Cristaux fusibles à 165°,5, mais volatils déjà au-dessous de 100 degrés. Ils sont solubles dans l'eau à laquelle ils communiquent une réaction alcaline : 1 partie se dissout à 20 degrés dans 37 parties d'eau ; il est bien plus soluble dans l'alcool. La benzine et l'éther le dissolvent en faible quantité. La solution aqueuse est nettement alcaline ; et, en vertu de ses propriétés basiques, ce corps est susceptible de donner des sels. Il se conduit comme une base monoacide.

Les principaux sels sont :

Le *chloroplatinate :*

$$(C^{16}H^{13}Az^{3}.HCl)^{2}PtCl^{4},$$

cristallisé en fines aiguilles, ou en cristaux longs et plats.

Le *chloraurate :*

$$C^{16}H^{13}Az^{3}.HCl.AuCl^{3},$$

sel en cristaux plats, lamellaires, jaunes.

La *combinaison argentique*, ou *cyanméthéthine et azotate d'argent :*

$$(C^{16}H^{13}Az^{3})^{2}AzAgO^{6},$$

est un précipité floconneux qui se transforme assez vite en cristaux. Il est assez soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool étendu d'eau et bouillant : de ces solutions il se sépare en cristaux par le refroidissement.

On obtient un dérivé de substitution bromée, la *bromocyanméthéthine :*

$$\text{Éq...}\ C^{16}H^{12}BrA^{3},$$

quand on traite la cyanméthéthine en présence d'acide bromhydrique par le brome : on fait réagir 1 molécule de chacun des corps. La cyanméthéthine est chauffée dans de l'eau contenant de l'acide bromhydrique et l'on ajoute 1 molécule de brome.

On précipite ensuite par la soude.

Ce composé est en cristaux rhombiques, fusibles en se décomposant à 155 degrés. Il est très soluble dans l'eau bouillante et les autres dissolvants neutres.

POLYMÈRE DU CYANURE D'ÉTHYLE, OU CYANÉTHINE ET SES DÉRIVÉS

CYANÉTHINE.

Éq... $C^{18}H^{15}Az^3 = 3(C^6H^5Az)$.
At... $C^9H^{15}Az^3 \equiv (CH^3)^3, C^6H^3Az(AzH)(AzH^2)$(?).

Ce polymère du propionitrile a été découvert par Frankland et Kolbe (Frankland et Kolbe, *Ann. d. Chem. u. Phar.*, t. LXV, p. 269, 288).

Comme la plupart des composés cyanés, le cyanure d'éthyle présente la propriété de se condenser; nous avons déjà vu que le cyanure de méthyle se conduisait de même, et donnait la cyanméthine.

Formation. — Le seul procédé de formation est d'attaquer le cyanure d'éthyle par le potassium ou le sodium. C'est, du reste, le procédé Frankland et Kolbe.

Dans cette attaque il se forme du cyanure de potassium et de l'hydrure d'éthyle. La production de ce dernier corps aux dépens du cyanure d'éthyle sec ne s'explique qu'en admettant la substitution du métal alcalin à l'hydrogène et la formation d'un produit intermédiaire :

$$2(C^4H^5.C^2Az) + Na^2 = C^4H^4Na.C^2Az + C^2AzNa + C^4H^6.$$

Puis :

$$C^4H^4Na.C^2Az + H^2O^2 = C^4H^5.C^2Az + NaHO^2.$$

Les rendements en cyanéthine sont toujours faibles.

Préparation. — Le procédé de préparation est en fait celui de Frankland et Kolbe, modifié par E. Meyer. On verse par petites portions 8 à 9 parties de cyanure d'éthyle sec sur 1 partie de sodium placé dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, dont l'extrémité recourbée plonge d'environ 15 centimètres dans du mercure. Après réaction, on termine en chauffant au bain d'huile, jusqu'à disparition totale du métal alcalin. On chasse ensuite par distillation l'excès de cyanure d'éthyle ; le résidu visqueux et jaunâtre contenant la cyanéthine et du cyanure de sodium est repris par l'eau, qui le dissout en laissant insoluble la cyanéthine. On la purifie par cristallisation dans l'alcool.

La cyanéthine est très peu soluble dans l'eau, les pertes par lavage sont donc faibles; on peut cependant les éviter totalement en évaporant la liqueur de lavage ; on retire alors un peu de cyanéthine en cristaux plats qu'on peut repurifier si c'est nécessaire.

Propriétés. — Ce corps cristallise en feuillets nacrés par évaporation de sa solution aqueuse, ou en prismes monocliniques obtenus avec l'alcool. Ces cristaux fondent à 189 degrés (Meyer), bouillent à 280 degrés avec décomposition

partielle : 1 partie se dissout à 17 degrés dans 1365 à 1380 parties d'eau et dans 17,6 parties d'alcool à 90 degrés (Meyer).

Ils sont un peu plus solubles dans l'eau chaude que dans l'eau froide et la solution présente une réaction alcaline faible.

Ce corps peut être considéré comme une base : il forme avec les acides des combinaisons salines, de saveur amère, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le permanganate de potasse en solution acide convertit la cyanéthine en acide formique et ammoniaque ; l'iodure d'éthyle s'y combine à 150 degrés ; l'acide chlorhydrique à 30 pour 100, à 185 degrés, en vase clos, en dégage de l'ammoniaque :

$$C^{18}H^{15}Az^{3} + H^{2}O^{2} = AzH^{3} + C^{18}H^{14}Az^{2}O^{2}.$$

$C^{18}H^{14}Az^{2}O^{2}$ cristallise en prismes ou en aiguilles brillantes fusibles à 156-157 degrés, sublimables, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool. Cette base à 165 degrés se combine à l'iodure d'éthyle.

Elle se combine au chlorure acétique, à équivalents égaux.

Le perchlorure de phosphore donne avec cette base :

$$C^{18}H^{14}Az^{2}O^{2} + PCl^{5} = C^{18}H^{13}ClAz^{2} + PO^{2}Cl^{3} + HCl.$$

$C^{18}H^{13}ClAz^{2}$ est liquide, huileux. Le zinc et l'acide chlorhydrique lui enlèvent son chlore :

$$C^{18}H^{13}ClAz^{2} + H^{2} = HCl + C^{18}H^{14}Az^{2}.$$

$C^{18}H^{14}Az^{2}$ est une base huileuse, bouillant à 204-205 degrés.

Une solution alcoolique de potasse donnera :

$$C^{18}H^{13}ClAz^{2} + C^{4}H^{5}KO^{2} = HCl + C^{18}H^{13}(C^{4}H^{5}O^{2})Az^{2}.$$

Cette dernière base, base oxéthylée, bout à 229-231 degrés.

Sels de la cyanéthine.

Ces sels ont été étudiés par Frankland et Kolbe, puis par E. Meyer.

Chlorhydrate :

$$C^{18}H^{15}Az^{3}.HCl + H^{2}O^{2}.$$

Sel difficilement cristallisable, mais qu'on obtient en grands prismes hydratés, qui perdent leur eau à 110 degrés.

Chloroplatinate :

$$(C^{18}H^{15}Az^{3}.HCl)^{2}PtCl^{4}.$$

Il se sépare sous forme d'un précipité jaune rougeâtre et cristallin, constitué par des octaèdres, quand on mêle une solution de chlorure platinique avec une

solution de chlorhydrate de cyanéthine. Il est soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau : de cette dernière solution, par évaporation, on l'obtient en gros octaèdres couleur de rubis. Quand on chauffe la solution alcoolique, elle se décompose à l'ébullition en produisant du chloroplatinate d'ammoniaque.

Azotate :

$$C^{18}H^{15}Az^{3}.AzHO^{6}.$$

Gros prismes incolores, à réaction neutre.

Argento-azotate :

$$2C^{18}H^{15}Az^{3}.AzAgO^{6}.$$

On fait dissoudre la cyanéthine dans de l'acide azotique étendu, on ajoute de l'azotate d'argent et de l'ammoniaque. Précipité en cristaux microscopiques.

Sulfate.—Sel très soluble dans l'eau, difficilement cristallisable.

Oxalate. — Sel en beaux cristaux prismatiques.

Isomère de la cyanéthine.

Le chlore sec et le propionitrile donnent de l'α-dichloropropionitrile et un composé fusible à 73-74 degrés, polymère de ce nitrile α-dichloré.

La formation de ce composé solide doit être attribuée à l'acide chlorhydrique qui prend naissance dans la réaction.

Il a été constaté que cette polymérisation se produisait uniquement avec l'acide chlorhydrique.

L'acide azoteux est sans action sur l'α-dichloropropionitrile solide.

Le zinc et l'acide acétique le convertissent en cyanurate triéthylique. On opère en solution alcoolique; il y a un dégagement de chaleur tel qu'il faut refroidir au début. Après réaction, on chasse l'alcool par évaporation, on reprend par l'eau, on précipite le zinc par le carbonate de soude, on filtre et l'on épuise le liquide par l'éther. L'éther abandonne par évaporation le cyanurate d'éthyle, en cristaux prismatiques clinorhombiques (rapport des axes $a:b:c = 0{,}6266:1:0{,}5710$), fusibles à 29 degrés et distillant à 193-195 degrés. Il se produit en même temps une *base huileuse*, qu'on peut séparer par expression.

Cette base bout à 270-275 degrés et répond à la formule at. $C^{9}H^{16}Az^{2}$.

Elle cristallise en aiguilles ou en lamelles incolores, fusibles à 111 degrés, solubles dans l'éther, l'alcool, le chloroforme, moins solubles dans l'éther de pétrole, peu solubles dans l'eau.

Cette base est monoacide.

Le *chlorhydrate :*

$$At... \; C^{9}H^{16}Az^{2}.HCl,$$

est en aiguilles prismatiques, incolores, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Le *chloroplatinate:*

At... $(C^9H^{16}Az^2.HCl)^2PtCl^4$,

est un précipité cristallin, orangé, soluble dans l'alcool dilué bouillant.

On a aussi la *base argentique:*

At... $C^9H^{15}AgAz^2$,

qui est un précipité blanc floconneux, peu soluble dans l'ammoniaque, soluble dans l'acide nitrique (R. Otto et K. Voigt, *Jour. für prakt. Chem.* [2], t. XXXVI, p. 78 à 99; *Bull. chim.*, t. XLIX, p. 125).

DÉRIVÉS SUBSTITUÉS DE LA CYANÉTHINE

TRICHLOROCYANÉTHINE.

Éq... $C^{18}H^{12}Cl^3Az^3$.
At... $C^9H^{12}Cl^3Az^3$.

Elle se forme quand on dirige un courant de chlore sec dans une solution de 1 partie de cyanéthine dans 10 parties de chloroforme; en présence d'eau, il se formerait beaucoup de chlorure d'ammonium (Riess).

La solution est évaporée; on reprend le résidu par l'alcool absolu et l'on précipite par l'eau. Cristaux rhombiques, plats et brillants, fusibles à 110 degrés. L'alcoolate de soude leur enlève le chlore, l'acide azotique les transforme en oxyde; l'acide sulfurique est sans action, même à chaud.

A 130 degrés, l'ammoniaque alcoolique lui enlève le chlore et engendre une nouvelle base, tout à fait différente du corps primitif.

MONOBROMOCYANÉTHINE.

Éq... $C^{18}H^{14}BrAz^3$.
At... $C^9H^{14}BrAz^3$.

Elle se forme par action du brome sur la cyanéthine. On dissout la cyanéthine dans un léger excès d'accès bromhydrique, on ajoute poids égal de brome, et l'on chauffe en tube pendant trois ou quatre heures à 90-100 degrés. Les cristaux qui se séparent sont débarrassés du brome qu'ils retiennent par un peu d'acide sulfureux; on dissout dans le moins d'eau possible et l'on précipite par l'ammoniaque.

Aiguilles cristallines, fusibles à 153 degrés, solubles dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, peu solubles dans l'eau froide. L'hydrogène naissant, le cyanure de potassium à chaud enlèvent le brome.

L'alcoolate de soude donne de l'éthoxycyanéthine. L'acide nitreux, l'acide

azotique monohydraté, à 200 degrés, donnent un composé nommé bromoxycyanoconine.

Les sels de la monobromocyanéthine ont été étudiés spécialement par Riess et E. Meyer. Cette base se conduit comme une base monoacide.

Le *chloroplatine* est en octaèdres rhombiques.

Le *chloraurate* cristallise dans l'eau en aiguilles jaune-citron.

Le *bromhydrate* est en prismes rhombiques peu solubles dans l'eau.

L'*azotate*, en cristaux rhombiques, est soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Une *combinaison argentique* se forme par action, sur la base, de l'azotate d'argent en présence d'un peu d'ammoniaque. C'est un précipité floconneux, peu stable.

TRIBROMOCYANÉTHINE.

Éq... $C^{18}H^{12}Br^3Az^3$.
At... $C^9H^{12}Br^3Az^3$.

Composé formé par action du brome, 2,5 parties, sur la cyanéthine en solution dans 10 fois son poids de chloroforme, la réaction étant faite à 100 degrés (Riess). On prépare ce composé en prenant les mêmes précautions que celles indiquées à propos du dérivé monobromé.

On fait cristalliser dans l'alcool.

Cristaux rhombiques, fusibles à 126 degrés, solubles dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, à peu près insolubles dans l'eau même à 100 degrés. Ils sont solubles dans les acides et reprécipités par addition d'eau.

L'acide azotique exerce sur lui la même action que sur le composé monobromé, mais le dérivé obtenu est un corps tribromé.

IODOCYANÉTHINE.

Éq... $C^{18}H^{14}IAz^3$.
At... $C^9H^{14}IAz^3$.

A 1 partie de cyanéthine en dissolution on ajoute 1,5 partie d'iode. La cyanéthine est en dissolution dans de l'acide sulfurique étendu. On chauffe et l'on ajoute goutte à goutte de l'acide azotique concentré jusqu'à dissolution complète de l'iode. La solution est filtrée et précipitée par la soude (C. Riess, *Jour. für prakt. Chem.* [2], t. XXX, p. 166).

Composé en prismes petits, pointus, fusibles avec perte d'iode à 152 degrés, solubles dans les acides et les liqueurs alcalines. Sous l'influence de la chaleur, les alcalis décomposent ce produit et régénèrent de la cyanéthine, tandis que les acides sont sans action ; de même l'hydrogène naissant, ou plus généralement les milieux réducteurs, régénèrent la cyanéthine.

L'acide azotique fumant transforme ce composé en iodo-oxycyanoconiine.

L'iodocyanéthine est susceptible de se combiner aux acides et de donner des sels doubles.

Le *chloraurate :*

At... $C^9H^{14}IAz^3.HCl.AuCl^3$,

est un précipité qui cristallise par refroidissement de sa solution dans l'eau bouillante, ou par évaporation de sa solution alcoolique. Il est en cristaux plats de couleur jaune orangé.

MÉTHYLCYANÉTHINE.

Éq... $C^{20}H^{17}Az^3$.
At... $C^{10}H^{17}Az^3 = C^9H^{13}Az^2.AzH(CH^3)$.

On fait réagir à 100 degrés la cyanéthine et un excès d'éther méthyliodhydrique. Après action, par évaporation, on chasse l'excès d'éther méthyliodhydrique et l'on traite le résidu par l'oxyde d'argent. La base est mise en liberté; on reprend par l'éther et l'on dessèche cette solution éthérée par la chaux; finalement on distille (E. Meyer).

Propriétés. — Cristaux fusibles à 74 degrés, bouillant à 257-258 degrés; très solubles dans l'eau à laquelle ils communiquent une réaction fortement alcaline.

De cette solution, par refroidissement, se séparent des gouttes huileuses.

Chauffé avec l'acide chlorhydrique à 180 degrés, ce composé est détruit en donnant de la méthylamine et de l'oxycyanoconiine, $C^{18}H^{14}Az^2O^2$.

En solution acétique, ce corps n'est pas décomposé par les solutions alcalines faibles ou carbonatées.

En présence de l'acide acétique, l'acide nitreux ne le décompose pas.

Ce composé possède des propriétés toxiques marquées.

La méthylcyanéthine donne des sels; les plus intéressants parmi ceux qui ont été préparés sont le sel de platine et le sel d'argent.

Le *chloroplatinate* est en prismes jaunes, solubles dans l'eau et l'alcool.

La *combinaison avec l'azotate d'argent :*

$2C^{20}H^{17}Az^3,AzAgO^6$,

est un précipité cristallisable quand on le reprend par beaucoup d'eau bouillante. Les cristaux sont plats.

ÉTHYLCYANÉTHINE.

On la prépare comme la méthylcyanéthine (Meyer, *Jour. für prakt. Chem.* [2], t. XXII, p. 268; t. XXVI, p. 345).

C'est de l'iodure, éq. $C^{18}H^{15}Az^3.C^4H^5I$, qui résulte de la réaction à 150 degrés de la cyanéthine sur l'iodure d'éthyle.

Cristaux fusibles à 45 degrés, bouillant à 259-261 degrés.

Le *chlorure* est en aiguilles très avides d'eau.

Le *chloroplatinate* est en courtes aiguilles, jaune d'or, peu solubles dans l'eau.

ACÉTYLCYANÉTHINE.

Éq... $C^{18}H^{14}(C^4H^3O^2)Az^3$.

Elle résulte de l'action à 170 degrés de l'anhydride acétique sur la cyanéthine (Meyer).

Corps soluble dans l'eau, fusible à 59 degrés, distillable dans le vide.

CARBOXÉTHYLCYANÉTHINE.

Éq... $C^{18}H^{14}(C^2O^4.C^4H^5)Az^3$.

Résulte de l'action de 3 parties d'éther éthylchloroformique sur 2 parties de cyanéthine (Meyer).

Huile, qui finit par se solidifier à l'exsiccateur, et bouillant à 247 degrés; elle est soluble dans les dissolvants neutres. Les acides la dissolvent, les alcalis à chaud la décomposent en ses générateurs.

Le nitrate d'argent la précipite ; 1 équivalent d'argent remplaçant 1 équivalent d'hydrogène.

Par action de l'auiline, le groupement monovalent $C^{12}H^5.AzH$ remplace le groupement $C^4H^5O^2$ également monovalent.

MÉTHOXYLCYANÉTHINE.

Éq... $C^{20}H^{17}Az^3O^2 + H^2O^2$.
At... $C^{10}H^{17}Az^3O + H^2O = C^9H^{14}Az^3.OCH^3 + H^2O$.

Elle se forme par action de l'alcool méthylique sodé sur la bromocyanéthine. On fait réagir à chaud (Riess). Après évaporation, le résidu est repris par un peu d'eau, et le liquide est agité avec de l'éther; on dessèche, après séparation, la solution éthérée par la potasse et l'on évapore.

Ce corps cristallise dans l'eau en prismes rhombiques, renfermant H^2O^2, qu'ils perdent dans le vide sulfurique. Anhydres, ils fondent à 130 degrés. L'eau les dissout en petite quantité, l'éther et l'alcool en grande.

L'acide nitreux transforme la méthoxylcyanéthine en éther méthyldioxycyanoconique.

Elle présente des propriétés basiques, donne du chloroplatinate et du chloraurate, et forme un sel double avec l'azotate d'argent, sel constitué par 1 molécule de la base et 1 équivalent d'argent.

ÉTHOXYLCYANÉTHINE.

Éq... $C^{22}H^{19}Az^{3}O^{2}$.
At... $C^{11}H^{19}Az^{3}O$.

Composé analogue au précédent, comme mode de formation et comme propriétés chimiques (Riess, *Jour. für prakt. Chem.* [2], t. XXX, p. 148).
Cristaux rhombiques, volatilisables à 100 degrés, fusibles à 115 degrés, et distillant sans décomposition au-dessus de 300 degrés.

BASES DÉRIVÉES DE LA CYANÉTHINE PAR ACTION SUCCESSIVE DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE, DU PERCHLORURE DE PHOSPHORE ET DE L'HYDROGÈNE

En indiquant les propriétés de la cyanéthine on a dit que :

1° L'acide chlorhydrique à 30 pour 100, à 185 degrés, donne une base $C^{18}H^{14}Az^{2}O^{2}$, on la nomme *oxycyanoconiine.*
2° Le perchlorure de phosphore transforme cette base en $C^{18}H^{13}ClAz^{2}$. Cette seconde base est nommée *chlorocyanoconiine.*
3° La chlorocyanoconiine est transformée par l'hydrogène dégagé par le zinc et l'acide chlorhydrique en une troisième base $C^{18}H^{14}Az^{2}$.
Cette troisième base est nommée *cyanoconiine.*
En résumé, E. von Meyer a donc proposé pour les bases par lui obtenues et étudiées (*Jour. für prakt. Chem.* [2], t. XXII, p. 261 à 288; *Bull. chim.*, t. XXXVI, p. 332 à 334) les noms suivants, en remarquant que l'une des bases ne diffère de la conicine que par at. CAz en plus :

Cyanoconicine....................	at.	$C^{9}H^{14}Az^{2}$.
Chorocyanoconicine....................		$C^{9}H^{13}ClAz^{2}$.
Oxycyanoconicine....................		$C^{9}H^{13}(OH)Az^{2}$.
Oxéthylcyanoconicine................		$C^{9}H^{13}(OC^{2}H^{5})Az^{2}$.
Amidoconicine, ou cyanéthine.........		$C^{9}H^{13}(AzH^{2})Az^{2}$.

A ces bases se rattachent de nombreux composés de substitution qu'il importe de décrire à la suite de la description des bases elles-mêmes.
L'ordre de génération des trois bases étant indiqué, pour la description prenons d'abord celle qui présente la formule la plus simple.

CYANOCONIINE.

Éq... $C^{18}H^{14}Az^{2}$.
At... $C^{9}H^{14}Az^{2}$.

Syn. — *Cyanoconicine.*

On vient de voir comment elle se forme. Dans cette réaction du zinc et de l'acide chlorhydrique sur la chlorocyanoconiine, il se forme un sel double de zinc qu'on décompose par la soude. La base libre est entraînée par la vapeur d'eau (Meyer).

Liquide volatil à 204-205 degrés, d'une densité égale à 0,930, à odeur narcotique.

Elle est entraînée par la vapeur d'eau.

Base assez soluble dans l'eau, à réaction alcaline, douée de propriétés réductrices, et présentant les propriétés toxiques de la conicine.

Par la même réaction qui lui donne naissance, la cyanoconiine peut être transformée en hydrocyanoconiine.

Elle paraît donner avec le brome un bibromure de la base monobromée ; ce bibromure (comme les bibromures en général) perd du brome à l'air.

On a indiqué une combinaison à molécules égales de cyanoconiine et de chlorure acétique, en aiguilles cristallines : ce composé est insoluble.

Le sublimé précipite la cyanoconiine : 1 molécule de base est combinée à 2 éq. de sublimé. Les cristaux après dessiccation à la température ordinaire en présence d'acide sulfurique fondent à 40 degrés ; ils renferment une demi-molécule d'eau.

La cyanoconiine se combine, à 100 degrés, à l'éther éthyliodhydrique et le composé résultant précipite le chlorure de platine. Le chloroplatinate est en prismes jaunes, anhydres, à peine solubles dans l'alcool.

HYDROCYANOCONIINE.

Éq... $C^{36}H^{30}Az^{4}$.
At... $C^{18}H^{30}Az^{4}$.

Elle se produit en même temps que la cyanoconiine par action de l'hydrogène.

Base insoluble, douée de propriétés réductrices très marquées et régénérant en s'oxydant de la cyanoconiine :

$$\underbrace{C^{36}H^{30}Az^{4}}_{\text{Hydrocyano-coniine.}} + O^{2} = \underbrace{2C^{18}H^{14}Az^{2}}_{\text{Cyanoconiine.}} + H^{2}O^{2}.$$

Par distillation l'hydrocyanoconicine régénère partiellement de la cyanoconicine.

Elle donne avec l'oxyde de zinc une combinaison cristalline et un *sel double :*

$$C^{36}H^{30}Az^{4}.2HCl.Zn^{2}Cl^{2},$$

en cristaux plats, qui semblent être des cristaux rhombiques.

CHLOROCYANOCONIINE.

Éq... $C^{18}H^{13}ClAz^{2}$.
At... $C^{9}H^{13}ClAz^{2}$.

On a dit comment elle se forme.

Après réaction on chasse l'oxychlorure de phosphore, on chauffe à 140 ou 160 degrés, on ajoute de l'eau et un excès de carbonate de soude. On agite avec de l'éther.

C'est une huile jaune, très odorante, non distillable sans altération. Les propriétés basiques sont moins marquées que dans la cyanoconiine, ce qui tient évidemment à la substition chlorée; les sels qu'elle donne sont décomposés par l'eau. Comme on l'a indiqué à l'étude de la cyanéthine, les alcalis aqueux sont sans action, les alcalis en solution alcoolique déplacent le chlore et donnent un dérivé éthoxylé :

$$C^{18}H^{13}ClAz^{2} + C^{4}H^{5}KO^{2} = HCl + C^{18}H^{13}(C^{4}H^{5}O^{2})Az^{2}.$$

Mais avec l'ammoniaque alcoolique, à 220 degrés, on forme une certaine quantité de cyanéthine.

L'acide sulfurique la décompose en dégageant beaucoup d'acide chlorhydrique; il résulte de cette action une base non chlorée, qui en présence de zinc et d'acide chlorhydrique donne de l'oxycyanoconiine.

OXYCYANOCONIINE.

Éq... $C^{18}H^{14}Az^{2}O^{2}$.
At... $C^{9}H^{14}Az^{2}O$.

On a dit comment elle se forme.

Elle se forme encore en dirigeant de l'acide azoteux dans une solution acétique de cyanéthine. On précipite cette solution acide par l'ammoniaque et l'on fait cristalliser la base dans l'eau (Meyer).

Propriétés. — Cristallisé dans l'eau, ce corps est en aiguilles brillantes; cristallisé dans l'alcool, il est en prismes allongés, fusibles à 156-157 degrés, sublimables à peu près sans décomposition.

A 25 degrés 1 partie se dissout dans 133 parties d'eau, à 18 degrés 1 partie se dissout dans 12,4 parties d'alcool à 90 degrés. L'éther le dissout faiblement, le chloroforme et la benzine facilement.

Corps à réaction neutre, se combinant cependant aux acides pour donner des sels à réaction acide. Les alcalis le dissolvent et par neutralisation, même par l'acide carbonique, le laissent précipiter.

Le permanganate de potasse alcalin en sépare l'azote à l'état d'ammoniaque et donne de l'acide propionique.

Les éthers iodhydriques et le chlorure acétique s'y combinent, tandis que l'anhydride acétique est sans action, même à 180 degrés. Par fusion avec la potasse alcoolique il régénère de l'acide propionique, de l'acide acétique et du cyanure de potassium.

A l'oxycyanoconiine se rattache le composé suivant :

Éq... $C^{24}H^{18}Az^{2}O^{6}$.
At... $C^{12}H^{18}Az^{2}O^{3} = C^{9}H^{13}Az^{2}O.C^{2}H^{5}$.

Il se forme par action sur l'oxycyanoconiine de l'éther éthylchloroformique (Meyer). On reprend par la benzine, la solution benzinique est évaporée, et le résidu distillé dans le vide.

Liquide, à peine soluble dans l'eau, décomposé par les acides concentrés.

Les principaux sels de l'oxycyanoconiine sont les suivants :

Chlorhydrate :

$$C^{18}H^{14}Az^{2}O^{2}.HCl.$$

Il présente l'aspect d'une poudre cristalline.

Clhoroplatinate :

$$(C^{18}H^{14}Az^{2}O^{2}.HCl)^{2}PtCl^{4}.$$

Cristaux rhombiques, jaunes, solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool.

Azotate :

$$C^{18}H^{14}Az^{2}O^{2}.AzHO^{6}.$$

Prismes monocliniques.

Oxalate acide :

$$C^{18}H^{14}Az^{2}O^{2}.C^{4}H^{2}O^{8}.$$

Prismes rhomboïdaux plats.

Combinaison argentique :

$$C^{18}H^{13}AgAz^{2}O^{2}.$$

Précipité constitué par des cristaux microscopiques, à peine solubles dans l'eau. Ils se dissolvent bien dans l'ammoniaque et dans l'acide azotique.

Combinaison avec le chlorure acétique :

$$C^{18}H^{14}Az^{2}O^{2}.C^{4}H^{3}ClO^{2}.$$

Par la mise en présence des deux corps ils se combinent avec réaction violente (Meyer).

C'est une poudre cristalline qui, sous l'influence de l'eau, se dissout en régénérant les produits de la composition.

MÉTHYLOXYCYANOCONIINE.

Éq... $C^{20}H^{16}Az^{2}O^{2} = C^{18}H^{13}(C^{2}H^{3})Az^{2}O^{2}$.

Elle est obtenue à l'état d'iodure par action à 150 degrés de 2 à 5 parties d'éther méthyliodhydrique sur 1 partie de la base oxycyanoconiine; on décompose le sel formé par la soude et l'on reprend la base par l'éther.

Cristaux fins, fusibles à 76°,5, bouillant à 275-276 degrés, sensiblement volatils avec la vapeur d'eau.

Corps assez soluble dans l'eau qui, à 18 degrés, dissout 1 partie dans 12 à 13 parties d'eau; cette solution devient laiteuse par élévation de température.

Ce composé est une base monacide douée de propriétés faibles. Elle se combine aux acides et aux sels.

L'iodhydrate est cristallisable.

Le *chloroplatinate* est en prismes rhombiques jaunes.

Le *chloromercurate :*

$$C^{20}H^{16}Az^{2}O^{2}.2HgCl + 1/2\ H^{2}O^{2},$$

présente la formule indiquée ici, après avoir été conservé dans l'exsiccateur en présence d'acide sulfurique. Il cristallise en aiguilles déliées.

ÉTHYLOXYCYANOCONICINE.

Éq... $C^{22}H^{18}Az^{2}O^{2} = C^{18}H^{13}(C^{4}H^{5})Az^{2}O^{2}$.

Elle est obtenue comme le composé méthylé.

Cristaux, fusibles à 43 degrés, bouillant à 267-268 degrés. Ce corps donne les mêmes combinaisons que le composé méthylé.

ÉTHYLÈNOXYCYANOCONIINE.

Éq... $C^{40}H^{30}Az^{4}O^{4} = (C^{16}H^{13}Az^{2}O^{2})^{2}C^{4}H^{4}$.

Quand on traite l'oxycyanoconiine par le bromure d'éthylène, le bromhydrate d'éthylénoxycyanoconiine se forme (Meyer).

Petits cristaux aiguillés, fusibles à 153°,5; 1 partie se dissout à 24 degrés dans 10 200 parties d'eau.

Ce composé se conduit comme une base diacide et donne un chloroplatinate difficilement soluble dans l'eau.

MÉTHOXYLCYANOCONIINE.

Éq... $C^{20}H^{16}Az^2O^2$.
At... $C^{10}H^{16}Az^2O = C^9H^{13}(OCH^3)Az^2$.

Faire agir le méthylate de soude sur la chlorocyanoconiine (Meyer).
Liquide, bouillant à 225 degrés, à peine soluble dans l'eau.

ÉTHOXYLCYANOCONIINE.

Éq... $C^{22}H^{18}Az^2O^2$.

Même procédé de préparation que le corps précédent en partant de la potasse alcoolique.

Liquide bouillant à 229-231 degrés, à odeur forte, donnant par l'acide chlorhydrique à 200 degrés environ de l'éther éthylchlorhydrique et de l'oxycyanoconiine, base dont les sels sont généralement amorphes.

TRICHLOROXYCYANOCONIINE.

Éq... $C^{18}H^{11}Cl^3Az^2O^2$.
At... $C^9H^{11}Cl^3Az^2O$.

On fait agir l'acide nitreux sur une solution acétique de trichlorocyanéthine (Reiss).

Aiguilles, fusibles à 123 degrés, que l'acide iodhydrique fumant transforme à 200 degrés en oxycyanoconiine et le perchlorure de phosphore en un composé $C^{18}H^{10}Cl^4Az^2$ que l'acide sulfurique retransforme en trichlorocyanoconiine.

BROMOXYCYANOCONICINES.

Composé monobromé :

Éq... $C^{18}H^{13}BrAz^2O^2$.

Formé par action de l'acide nitreux sur la bromocyanéthine; ou par action de l'acide chlorhydrique fumant à 200 degrés sur la même base.

Il cristallise dans un mélange d'alcool et d'eau en aiguilles brillantes, fusibles à 172 degrés, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, et dans les alcalis concentrés.

Son *dérivé argentique*, $C^{18}H^{12}AgBrAz^2O^2$, obtenu avec l'azotate d'argent ammoniacal, est peu stable et à peu près insoluble dans l'eau.

Composé tribromé :

Éq... $C^{18}H^{11}Br^3Az^2O^2$.

Même procédé de formation que pour le composé monobromé, en partant de la tribromocyanéthine.

Aiguilles fusibles à 149 degrés, solubles dans les lessives alcalines étendues.

IODOXYCYANOCONIINES.

Éq... $C^{18}H^{13}IAz^{2}O^{2}$.
At... $C^{9}H^{13}IAz^{2}O$.

Préparé avec l'iodocyanéthine (Riess).

Aiguilles, fusibles à 157 degrés; très solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et la benzine; assez solubles dans l'eau bouillante, les acides et les alcalis. A chaud, l'acide azotique fumant, à 180 degrés l'acide chlorhydrique concentré, la transforment en oxycyanoconiine.

ACTION DE L'ACIDE NITREUX SUR LES DÉRIVÉS OXYALCOOLIQUES DE LA CYANÉTHINE

Par action de l'acide nitreux sur une solution acétique de méthoxylcyanéthine on a le composé :

$$C^{18}H^{12}Az^{2}.O^{2}H.O^{2}C^{2}H^{3},$$

lequel est l'éther méthylique du corps de formule :

$$C^{18}H^{14}Az^{2}O^{4} = C^{18}H^{12}Az^{2}(O^{2}H)^{2},$$

corps nommé dioxycyanoconiine.

L'éther éthylique se forme de même en prenant de l'éthoxylcyanéthine.

L'*éther méthylé* est en prismes solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, a une réaction neutre, et a donné un produit de substitution argentique.

L'*éther éthylé* est en cristaux fusibles à 51 degrés, dont la dissolution dans l'eau se trouble par l'élévation de la température. Il donne avec l'argent le même composé que l'éther méthylé, Ag remplace H (Riess, *Jour. für prakt. Chem.* [2], t. XXX, p. 155). De ces éthers on retire la dioxycyanoconiine.

DIOXYCYANOCONIINE.

Éq... $C^{18}H^{14}Az^{2}O^{4}$.
At... $C^{9}H^{14}Az^{2}O^{2} = C^{9}H^{12}Az^{2}(OH)^{2}$.

On fait agir vers 190 degrés sur l'un des deux éthers précédents un excès d'acide chlorhydrique concentré. On évapore ensuite, on traite le résidu par l'eau et l'on agite avec de l'éther.

Cristaux en aiguilles, fusibles à 151 degrés, difficilement solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther. Par addition d'azotate d'argent à la solution azotique de dioxycyanoconiine on obtient un précipité :

$$C^{18}H^{13}AgAz^2O^4 + H^2O^2.$$

Sa solution dans un mélange bouillant d'alcool et d'eau l'abandonne en cristaux par le refroidissement.

DÉRIVÉS SUBSTITUÉS DU PROPIONITRILE

Chloropropionitriles.

CHLOROPROPIONITRILE.

Éq... C^6H^4ClAz.
At... $C^3H^4ClAz = CH^3.CHCl.CAz$.

Ce chloronitrile, α-chloropropionitrile, s'obtient par action de l'anhydride phosphorique sur l'α-chloropropionamide (Otto, Beckurts).

Liquide dont l'odeur excite le larmoiement, bouillant en se décomposant faiblement à 121-122 degrés.

DICHLOROPROPIONITRILE.

Éq... $C^6H^3Cl^2Az$.
At... $C^3H^3Cl^2Az = CH^3.CCl^2.CAz$.

Ce dichloronitrile, α-dichloronitrile, se forme par action du chlore sur le propionitrile. Il est liquide et accompagné d'un isomère solide.

Quand on ajoute un peu d'iode, l'action est beaucoup facilitée et l'on obtient tout de suite du dichloropropionitrile. Par distillation on a le dichloropropionitrile liquide, la variété solide reste dans le résidu fixe non distillé.

Le *dichloropropionitrile liquide* bout à 105 degrés ; à 15 degrés sa densité est 1,431 ; il est insoluble dans l'eau (Beckurts, Otto, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. X, p. 2040).

Le *dichloropropionitrile solide* semble être un polymère du précédent, soit $(C^6H^3Cl^2Az)^n$, il se forme surtout quand le chlore agit à basse température. Il cristallise dans l'alcool en prismes allongés, ou en cristaux plats rhombiques, fusibles à 73°,5, insolubles dans l'eau, solubles dans 7,17 parties d'alcool absolu à 26 degrés.

Il ne distille pas ; la chaleur le décompose, mais en présence de vapeur d'eau on peut le distiller.

L'acide sulfurique étendu d'eau le transforme en acide α-dichloropropionique à la température de l'ébullition du mélange ; en présence d'alcool, l'acide sulfurique donne un éther dichloropropionique.

Bromopropionitrile.

Éq... C^6H^4BrAz.
At... $C^3H^4BrAz = CH^3.CHBr.CAz$.

Le bibromure de propionitrile, $C^6H^5AzBr^2$, peut être regardé comme un bromhydrate de α-bromopropionitrile. L'eau le transforme en *dimonobromopropionamide:*

$$\text{Éq}\ldots\ (C^6H^4BrO^2)^2AzH,$$
$$\text{At}\ldots\ \left.\begin{matrix} C^3H^4BrO \\ C^3H^4BrO \end{matrix}\right\rangle AzH$$

(Engler, *Ann. der Chem. und Phar.*, t. CXLII, p. 71).

Aiguilles, fusibles à 148 degrés, très solubles dans l'alcool, sensiblement solubles dans l'eau bouillante et à peu près insolubles dans l'eau froide.

Sous l'influence d'une ébullition prolongée, l'eau le décompose.

DÉRIVÉ AMIDÉ DU PROPIONITRILE

α-AMIDOPROPIONITRILE.

Éq... $C^6H^6Az^2$.
At... $C^3H^6Az^2 = CH^3.CH(AzH^2).CAz$.

Quand on mélange molécules égales d'aldéhyde ammoniaque, d'acide cyanhydrique à 30 pour 100, et d'acide sulfurique, étendu dans la proportion de 1 à 3, et qu'on évite l'action solaire, un précipité d'α-amidopropionitrile se sépare au bout de quelque temps. Ce composé se sépare presque à l'état de pureté (Erlenmeyer, Passavant, *Ann. der Chem. und Phar.*, t. CC, p. 121).

Corps fluide, instable, dégageant beaucoup d'ammoniaque et se transformant en un composé imidogéné, l'imidopropionitrile.

Il se conduit comme une base.

Le *chlorhydrate :*

$$C^6H^6Az^2.HCl,$$

est un précipité cristallin qu'on obtient par action du gaz chlorhydrique sur une solution alcoolique de la base, c'est-à-dire de l'amidopropionitrile.

Le *chloroplatinate :*

$$(C^6H^6Az^2.HCl)^2PtCl^4,$$

résulte de l'action du chlorure platinique sur une solution du sel précédent. Le choroplatinate étant ainsi formé, on évapore dans le vide sulfurique et l'on obtient le chloroplatinate en aiguilles cristallines.

Par ébullition avec l'acide chlorhydrique ce sel double donnera du chlorure d'ammonium et de l'alanine.

DÉRIVÉ IMIDÉ DU PROPIONITRILE

α-IMIDOPROPIONITRILE.

Eq... $C^{12}H^9Az^3$.
At... $C^6H^9Az^3 = [CH(CH^3)CAz]^2AzH$

On vient de voir comment ce composé se forme avec l'α-amidopropionitrile:

$$2C^6H^6Az^2 = C^{12}H^9Az^3 + AzH^3.$$

Préparation. — Du cyanure de potassium pulvérisé et de l'aldéhyde ammoniaque, à poids moléculaires égaux, sont additionnés d'un peu d'eau refroidie; le mélange étant conservé bien froid, on y ajoute trois molécules d'acide chlorhydrique concentré. On sépare le chlorure de potassium qui s'est formé et l'on enlève le dérivé imidé au moyen de l'éther (Urech).

Propriétés. — Il cristallise en aiguilles, fusibles à 68 degrés, solubles dans l'eau. Chauffé avec précaution, ce corps se sublime.

A chaud la solution d'azotate d'argent précipite du cyanure d'argent.

La potasse caustique le dissout et est sans action à la température ordinaire, tandis qu'à chaud elle donne de l'ammoniaque et de l'aldéhyde.

A chaud l'eau de baryte ou l'acide chlorhydrique étendu dégagent de l'ammoniaque et donnent de l'acide dilactamidique.

En tube scellé, par l'acide chlorhydrique, la décomposition est complète et donne de l'ammoniaque et de l'*alanine*, $C^6H^7AzO^4$.

L'imidopropionitrile présente des propriétés basiques.

Le *chlorhydrate :*

$$C^{12}H^9Az^3.HCl,$$

est cristallisé; on l'obtient en petits cristaux, en faisant arriver du gaz chlorhydrique sec dans une solution d'α-imidopropionitrile dans l'alcool absolu. Sel peu stable, car l'eau le décompose en régénérant ses éléments constituants.

L'acide azoteux, ou plus exactement le nitrite de potasse, en solution aqueuse, agissant sur une dissolution azotique d'α-imidopropionitrile, donne du *nitroso-α-imidopropionitrile:*

$$\text{At...}\quad C^6H^8Az^4O = AzO.Az \begin{cases} [CH(CH^3).CAz] \\ [CH(CH^3).CAz] \end{cases}$$

(Erlenmeyer, Passavant, *Ann. d. Chem. und. Phar.*, t. CC, p. 131).

Huile jaunâtre, plus dense que l'eau, insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool et l'éther.

Sous l'influence de la chaleur, ce corps se décompose en aldéhyde et acide cyanhydrique.

IV

AMIDES DE L'ACIDE BUTYRIQUE

Éq... $C^8H^9AzO^2$.
At... $C^4H^9AzO = C^4H^5O.AzH^2$.

BUTYRAMIDE.

Il importe de distinguer le butyramide de l'isobutyramide. Examinons d'abord le *butyramide :*

For. at... $CH^3.CH^2.CH^2.CO.AzH^2$.

Formation. — On fait agir : 1° pendant cinq ou six heures, à 230 degrés, l'ammoniaque sur l'acide butyrique (Hofmann); 2° ou l'ammoniaque sur l'éther butyrique ; 3° ou cette même base sur l'anhydride ou sur le chlorure butyrique :

$$C^4H^4(C^8H^8O^4) + AzH^3 = C^8H^9AzO^2 + C^4H^4.H^2O^2.$$

Préparation. — Il faut agiter pendant un certain temps l'ammoniaque liquide avec l'éther butyrique. L'éther se dissout peu à peu, et après évaporation on obtient le butyramide cristallisé.

Propriétés. — Le butyramide cristallise en lamelles d'une saveur fraîche, sucrée, avec un arrière-goût amer. Il est fusible à 115 degrés et se volatilise sans décomposition à 216 degrés ; il est soluble dans l'eau, l'éther et l'alcool. Sa vapeur est inflammable.

Sous l'influence des corps avides d'eau, il perd H^2O^2, pour donner le nitrile butyrique : telle est, par exemple, l'action de l'acide phosphorique:

$$C^8H^9AzO^2 = \underbrace{C^8H^7Az}_{\text{Butyro-nitrile.}} + H^2O^2.$$

Le perchlorure de phosphore engendre aussi le butyronitrile :

$$C^8H^9AzO^2 + PhCl^5 = C^8H^7Az + PhO^2Cl^3 + 2HCl.$$

Il en est de même de la chaux au rouge sombre.

Les alcalis aqueux mettent l'ammoniaque en liberté et forment un butyrate.

Les acides nitrique et nitreux, le bioxyde d'azote, le transforment en acide butyrique et azote.

L'acide sulfurique fumant produit 2 acides à étudier avec le butyronitrile.

Dans l'action du perchlorure de phosphore sur le butyramide, en même

temps que du butyronitrile se produit, une certaine quantité de ce corps se combine à l'acide chlorhydrique formé dans la réaction.

Le butyramide se combine au mercure et donne un butyramide mercurique.

BUTYRAMIDE MERCURIQUE.

Éq... $(C^8H^8AzO^2)^2Hg^2$.
At... $(C^4H^8AzO)^2Hg$.

Ce composé s'obtient quand on fait agir l'oxyde de mercure sur le butyramide. Il est en cristaux petits, fins et noirs (Dessaignes, *Ann. de chim. et de phys.* [3], t. XXXIV, p. 145).

DÉRIVÉS ALCOOLIQUES

Les alcalamides butyriques se formeraient dans les conditions ordinaires.

On a préparé le butyranilide (voy. *Anilides*).

DÉRIVÉS CHLORÉS

On connaît le trichlorobutyramide, dont nous parlons plus bas; mais avec l'éther β-éthylchlorobutyrique on a préparé un amide amidé. Ce composé non chloré est donc un dérivé β-amidé du butyramide et représente du β-chlorobutyramide dans lequel AzH^2 remplace Cl.

β-amidobutyramide.

Éq... $C\ H^{10}Az^2O^2$.
At... $CH^3.CH(AzH^2).CH^2.CO.AzH^2$.

Ce corps résulte de l'action de l'ammoniaque alcoolique à 80-90 degrés sur l'éther β-éthylchlorobutyrique (Balbiano).

C'est un liquide sirupeux, très soluble dans l'eau, l'alcool bouillant et l'éther. Ce corps présente des propriétés basiques manifestes; il peut être combiné aux acides.

Le *chlorhydrate :*

$$C^8H^{10}Az^2O^2.HCl,$$

cristallise assez mal.

Le *chloroplatinate :*

$$(C^8H^{10}Az^2O^2.HCl)^2PtCl^4,$$

cristallise dans l'eau en tables orangées, peu solubles dans l'alcool.

TRICHLOROBUTYRAMIDE.

Éq... $C^8H^6Cl^3AzO^2$.
At... $C^4H^6Cl^3AzO = CH^3.CHCl.CCl^2.CO.AzH^2$.

Obtenu par Judson en faisant réagir l'ammoniaque sur le chlorure trichlorobutyrique (*Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. III, p. 788).

Il cristallise dans l'alcool en houppes fines, fusibles à 96 degrés, peu solubles dans l'eau froide.

Amides isobutyriques.

ISOBUTYRAMIDE.

At... $(CH^3)^2CH.CO.AzH^2$.

On chauffe à 230 degrés pendant cinq à six heures de l'isobutyrate d'ammoniaque bien sec (Hofmann).

Corps fusible à 100-102 degrés, bouillant à 116-120 degrés (Leets), à 124°,5 (Münch), à 128-129 degrés (Hofmann).

Il est facilement soluble dans l'eau.

Par action du brome, 1 molécule, en présence de soude, sur l'isobutyramide, 2 molécules, on forme de l'*isobutyrobromamide*, c'est-à-dire un amide dans lequel H de AzH^2 est remplacé par Br. Ce dérivé bromé est en grands cristaux, fusibles à 92 degrés, solubles dans l'eau et dans l'éther, décomposables par la distillation, avec production de diisobutyramide.

Les alcalis le décomposent comme ils décomposent ordinairement les amides, avec production d'acide bromhydrique.

DIISOBUTYRAMIDE.

Éq... $C^{16}H^{15}AzO^4$.

At... $C^8H^{15}AzO^2 = \left.\begin{matrix} C^4H^7O \\ C^4H^7O \end{matrix}\right\rangle AzH$.

On vient de voir dans quelles conditions se forme ce corps à propos de l'isobutyrobromamide, dérivé de l'isobutyramide.

Il se forme en même temps que l'isobutyramide dans la réaction de l'ammoniaque sur le chlorure isobutyrique (Hofmann).

Cet amide cristallise dans l'alcool en longues aiguilles brillantes, sublimables déjà à 100 degrés, fusibles à 174 degrés, insolubles dans l'eau, ce qui permet de le séparer de l'isobutyramide.

Distillé rapidement, il donne de l'acide isobutyrique et de l'isobutyronitrile :

$$C^{16}H^{15}AzO^4 = C^8H^7Az + C^8H^8O^4.$$

Nitriles butyriques.

BUTYRONITRILE.

Éq... C^8H^7Az.
At... $C^3H^7.CAz = CH^3.CH^2.CH^2.CAz$.

Syn. — *Cyanure de propyle; éther propylcyanhydrique.*

Formation. — Les conditions dans lesquelles ce corps se produit ont été indiquées à propos du butyramide.

Propriétés. — C'est une huile limpide, dont la densité, déterminée à 12°,5, est égale à 0,795, d'une odeur aromatique agréable, bouillant à 118°,5 (Dumas).

Les alcalis régénèrent un butyrate et dégagent de l'ammoniaque:

$$C^8H^7Az + NaHO^2 + H^2O^2 = C^8H^7NaO^4 + AzH^3.$$

Le potassium l'attaque, en donnant du cyanure de potassium, de l'hydrogène et un carbure gazeux.

L'acide sulfurique fumant donne deux acides.

L'un est l'acide sulfobutyrique; l'autre, l'acide disulfopropiolique : tous deux sont bibasiques:

$$C^8H^7Az + H^2O^2 + 2S^2H^2O^8 = \underbrace{C^8H^8O^4.S^2O^6}_{\text{Acide sulfobutyrique.}} + S^2.HAzH^4.O^8.$$

$$C^8H^7Az + 3S^2H^2O^8 = \underbrace{C^6H^6(S^2O^4)^2H^2O^4}_{\text{Acide disulfopropiolique.}} + C^2O^4 + S^2H.AzH^4.O^8.$$

Henke a obtenu une combinaison de butyronitrile et de protochlorure de phosphore, $C^8H^7Az.PhCl^3$, liquide incolore décomposable par l'eau et la chaleur.

Le brome agit à chaud sur le butyronitrile en donnant du bromhydrate de butyronitrile bromé, $C^8H^6BrAz.HBr.$, qui, par action de l'eau, donne le dibutyramide bibromé :

$$2(C^8H^6BrAz.HBr) + 2H^2O^2 = \left.\begin{matrix}C^8H^6BrO^2\\C^8H^6BrO^2\end{matrix}\right\} HAz + AzH^4Br + HBr,$$

ou

$$\underbrace{C^{16}H^{12}Br^2AzO^4}_{\text{Dibutyramide bibromé.}} + AzH^4Br + HBr.$$

On obtient un *butyronitrile chloré:*

$$C^8H^6ClAz,$$

equel est un γ-*chlorobutyronitrile:*

$$At...\quad CH^2Cl.CH^2.CH^2.CAz,$$

par action du cyanure de potassium alcoolique sur le bromure γ-chloropropylique, en atomes $CH^2Cl.CH^2.CH^2Br$ (Henry).

C'est un liquide bouillant à 195-197 degrés, de densité égale à 1,162 à 10 degrés, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

ISOBUTYRONITRILE.

$$At...\quad \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \Big> CH.CAz.$$

SYN. — *Cyanure isopropylique.*

Liquide bouillant à 107-108 degrés (Letts, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. V, p. 669).

A ce nitrile se rattache un composé amidé, l'α-*amidoisobutyronitrile:*

$$At...\quad \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \Big> C(AzH^2)CAz,$$

obtenu par action de l'ammoniaque alcoolique sur la combinaison d'acétone et d'acide cyanhydrique.

Ce corps est soluble dans l'eau (Tiemann, Friedlander).

Ce corps est le nitrile de l'acide α-amidoisobutyrique :

$$At...\quad (CH^3)^2C(AzH^2)COOH.$$

V

AMIDES DE L'ACIDE VALÉRIANIQUE

VALÉRAMIDE.

Le valéramide a été obtenu d'abord par MM. Dumas, Malaguti et Leblanc, puis étudié par MM. Dessaigne et Chautard.

VALÉRAMIDE NORMAL.

Éq... $C^{10}H^{11}Az$.
At... $C^5H^{11}Az = CH^3.(CH^2)^3CO.AzH^2$.

Composé sublimable en cristaux plats et brillants, nacrés, fusibles à 114-116 degrés.

Ce corps est facilement soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; il possède une odeur comparable à celle de la sueur (Weidel, Ciamician, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XIII, p. 69).

ISOVALÉRAMIDE.

At... $(CH^3)CH.CH^2CO.AzH^2$.

Formation. — On l'obtient : 1° en abandonnant pendant longtemps, dans un flacon bouché, de l'éther éthylacétique avec de l'ammoniaque. Quand la réaction est terminée, on concentre la liqueur par évaporation;

2° En chauffant l'isovalérianate d'ammoniaque à 230 degrés (Hofmann).

Préparation. — Quand on veut utiliser pour préparer cet amide le premier mode de formation, on peut prendre les proportions suivantes : ammoniaque liquide, 7 à 8 volumes; éther valérique, 1 volume. Après réaction, le liquide est évaporé et de belles lames brillantes s'y forment.

Propriétés. — Amide en cristaux plats, brillants, à réaction neutre, fusibles à 126-128 degrés; fort solubles dans l'eau, l'éther et l'alcool.

Il bout à 230-232 degrés, et est sublimable à une température inférieure (Letts).

La potasse caustique n'en dégage de l'ammoniaque que par l'ébullition.

Lorsqu'on le chauffe avec de l'acide phosphorique anhydre, il abandonne de l'eau et forme du valéronitrile:

$$\underbrace{C^{10}H^{11}AzO^2}_{\text{Valéramide.}} - H^2O^2 = \underbrace{C^{10}H^9Az.}_{\text{Valéronitrile.}}$$

La chaux incandescente fait éprouver au valéramide la même transformation.

Chauffé avec du potassium, il donne du cyanure de potassium, du gaz hydrogène et des hydrocarbures.

En chauffant l'acide valérique avec le sulfocyanate de potasse, on obtient à la fois du valéramide et du valéronitrile (Letts):

$$C^2S^2AzH + C^{10}H^{10}O^4 = C^{10}H^{11}AzO^2 + C^2S^2O^2.$$
$$C^2S^2AzH + C^{10}H^{10}O^4 = C^{10}H^9Az + C^2O^4 + H^2S^2.$$

Un isomère du valéramide, l'*isobutylformamide*, fond à 135 degrés (Schmidt, Sachtleben, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CXCIII, p. 102).

L'α-amidoisovaléramide:

$$\text{Éq...}\quad C^{10}H^{12}Az^2O^2 = C^{10}H^{10}(AzH^2)AzO^2,$$
$$\text{At...}\quad (CH^3)^2CH.CH(AzH^2)CO.AzH^2,$$

est à rapprocher de l'isovaléramide, dont il diffère simplement par la substitution de AzH^2 à H. Il a été obtenu par Lipp à l'état de chlorhydrate, en faisant réagir 3 parties de chlorhydrate de l'α-amidovaléronitrile et 10 parties d'acide chlorhydrique fumant.

Le *chlorhydrate:*

$$C^{10}H^{12}Az^2O^2.HCl,$$

est en cristaux monocliniques plats ou aiguillés, solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool absolu.

Ce corps possède une réaction alcaline, attire l'acide carbonique de l'air; à la température ordinaire, il régénère de l'acide amidoisovalérianique et de l'ammoniaque.

Le *chloroplatinate:*

$$(C^{10}H^{12}Az^2O^2.HCl)^2PtCl^4,$$

cristallise en petits prismes tétragonaux, solubles dans l'eau.

Un autre isomère, le *triméthylacétamide:*

$$\text{At...}\quad (CH^3)^3.C.CO.AzH^2,$$

a été étudié par Butlerow (*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXXIX, p. 374).

VALÉRONITRILES.

$$\text{Éq...}\quad C^{10}H^9Az.$$
$$\text{At...}\quad C^5H^9Az.$$

Les procédés de préparation du valéronitrile donnent soit un valéronitrile normal, c'est-à-dire du cyanure de butyle normal, soit du cyanure d'isobutyle; enfin, le cyanure de triméthylcarbinol répond à la même formule.

Ces corps sont différenciés ci-dessous; mais indistinctement de toute question d'isomérie, on peut dire qu'on obtient un composé de formule $C^{10}H^9Az$ dans les conditions suivantes.

Formation. — Le nitrile $C^{10}H^9Az$ se forme :

1° En traitant le valéramide par l'acide phosphorique anhydre ;

2° En faisant passer cet amide à travers un tube rempli de chaux et chauffé au rouge ;

3° Quand on oxyde la gélatine ou la caséine par l'acide chromique.

Préparation. — En utilisant comme procédé de préparation le dernier procédé de formation indiqué ici, les meilleures proportions, suivant M. Marchand, sont 2 parties de colle forte ordinaire, 8 parties de bichromate de potasse, 15 parties d'acide sulfurique et 50 parties d'eau. On peut diminuer un peu l'acide sulfurique, mais il importe de ne pas augmenter la dose, car on n'obtiendrait que de l'acide formique. On laisse d'abord la colle se gonfler dans l'eau, et l'on y ajoute ensuite l'acide sulfurique ; quand le mélange est refroidi, on le verse dans une cornue sur le bichromate de potasse. On distille en refroidissant convenablement ; on arrête l'opération quand la masse commence à se boursoufler. Le produit distillé est trouble, acide et contient de l'acide cyanhydrique. On rectifie sur de l'oxyde de mercure en ne recueillant que les premières parties ; quand le liquide qui passe a perdu son odeur aromatique, on a recueilli tout le valéronitrile. Il faut distiller 1/15 à 1/20 de la totalité du liquide. On rectifie ensuite à plusieurs reprises les portions aqueuses qui ont passé les premières, de manière à ne recueillir chaque fois que les premières portions, qu'on rectifie à leur tour. On obtient enfin un liquide aqueux, surnagé d'une huile ; on sature de chlorure de calcium ; on décante l'huile, et on la rectifie sur du chlorure de calcium fondu. Cette huile renferme un mélange de valéronitrile et d'un autre corps que M. Schlieper appelle valéracétonitrile. On les sépare à l'aide des différences de leur température d'ébullition. Le valéronitrile est l'huile la moins volatile (Gerhardt).

Le valéronitrile ainsi obtenu est le cyanure d'isobutyle (voy. *Cyanure isobutylique*).

Valéracétonitrile. — Le valéracétonitrile est une huile volatile, d'une odeur agréable, analogue à celle du valéronitrile, mais plus agréable. Il bout entre 68 et 70 degrés. Sa densité est 0,79. Sa saveur est âcre.

M. Schlieper le représente par le rapport $C^{26}H^{24}Az^2O^6$. L'acide sulfurique le transforme en sulfate d'ammoniaque, acide acétique et acide valérianique :

$$2(C^{26}H^{24}Az^2O^6) + 16HO = 4AzH^3 + 4C^{10}H^{10}O^4 + 3C^4H^4O^4.$$

Quoi qu'il en soit de ce dédoublement, la formule $C^{26}H^{24}Az^2O^6$ (moins encore la formule doublée $C^{52}H^{48}Az^4O^{12}$) semble ne point devoir être admise, surtout lorsqu'on considère le point d'ébullition, 68-70 degrés (Schlieper [1846], *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. LIX, p. 16).

On connaît les différents nitriles isomères suivants :

Cyanure de butyle normal.

At... $CH^3.CH^2.CH^2.CH^2.CAz$.

Obtenu par action de l'acide phosphorique anhydre sur l'amide correspondant.

Composé bouillant à 140°,4 sous la pression de 739mm,3. Densité = 0,8164 à zéro (Lieben, Rossi).

Cyanure isobutylique.

At... $(CH^3)^2CH.CH^2.CAz$.

Nitrile préparé : 1° par oxydation de la gélatine (Schlieper) ou de la caséine (Guckelberger), l'oxydation étant déterminée par l'acide chromique;

2° Par action de l'anhydride phosphorique sur l'isovaléramide (Dumas, Malaguti, Leblanc) ;

3° Par action du chlore sur la leucine.

Préparation. — 1° On le prépare au moyen de la gélatine, comme il a été dit plus haut.

2° On chauffe au bain-marie pendant trois jours un mélange de 300 parties d'éther isobutyliodhydrique, 98 parties de cyanure de potassium, autant d'alcool et 25 parties d'eau (Erlenmeyer, Hell).

Propriétés. — Corps bouillant à 126-128 degrés, sous la pression de 714 millimètres. Poids spécifique égal à 0,8227 à zéro; à 0,8069 à 20 degrés (Erlenmeyer et Hell); ou encore, poids spécifique à 129 degrés égal à 0,6921; point d'ébullition égal à 129°,3-129°,5 sous la pression de 764mm,4.

Le *cyanure de triméthylcarbinol :*

At... $(CH^3)^3.C.CAz$,

se forme quand on traite 110 parties de cyanure double de mercure et de potassium par 100 parties d'éther iodhydrique tertiaire en présence de 75 parties de talc pulvérisé bien sec. On maintient le mélange pendant deux à trois jours, en ne dépassant point la température de 5 degrés; finalement on sépare l'eau et l'on distille dans un bain-marie de paraffine (Butlerow).

Ce corps est en masses cristallines, fusibles à 15 ou 16 degrés, et bouillant à 105-106 degrés.

VI

AMIDES DE L'ACIDE CAPROIQUE OU HEXYLIQUE

CAPROAMIDE.

Éq... $C^{12}H^{13}AzO^2$.
At... $C^6H^{13}AzO$.

CAPROAMIDE NORMAL.

At... $CH^3(CH^2)^4.CO.AzH^2$.

On prépare cet amide en chauffant à 230 degrés le caproate d'ammoniaque (Hofmann).

Cristaux plats, fusibles à 100 degrés, bouillant à 255 degrés (Henry).

Ce corps est peu soluble dans l'eau froide et facilement soluble dans l'alcool.

Les amides isomères avec le caproamide sont les suivants :

ISOBUTYLACÉTAMIDE.

At... $(CH^3)^2CH.CH^2.CH^2.CO.Az$.

On chauffe à 230 degrés de l'isobutylacétate d'ammoniaque (Hofmann).

Corps fusible à 120 degrés, présentant des propriétés analogues à celles du caproamide.

MÉTHYLPROPYLACÉTAMIDE.

At... $CH^3.CH(C^3H^7).CO.AzH^2$.

Aiguilles fusibles à 95 degrés, facilement solubles dans l'eau froide.

La *combinaison mercurique :*

Éq... $(C^{12}H^{12}AzO^2)^2Hg^2$,

est en aiguilles fusibles à 158 degrés.

CAPRONITRILE.

Éq... $C^{12}H^{11}Az$.
At... $C^{6}H^{11}Az$.

CAPRONITRILE OU ISOCYANURE D'AMYLE.

At... $(CH^3)^2.CH.CH^2.CH^2.CAz$.

Formation. — On fait réagir le cyanure de potassium et le chlorure isoamylique, ou le cyanure de potassium et l'éther amylchlorhydrique, ou encore le cyanure de potassium sur un sulfoisoamylate ou sur l'éther diisoamyloxalique (Balard).

Préparation. — Le cyanure de potassium du commerce n'étant point pur, M. Wurtz préfère y substituer le produit obtenu par la calcination du ferrocyanure de potassium en vase clos. La masse noire qui s'est formée, mélange de cyanure de potassium et d'une combinaison de fer et de carbone insoluble, est traitée par l'alcool dans un appareil à reflux. On ajoute ensuite à cette solution de cyanure de potassium, de l'éther amyliodhydrique, et l'on maintient l'ébullition jusqu'à décomposition complète de l'éther iodhydrique, ce qu'on constate à ce qu'une portion du liquide alcoolique additionnée d'eau abandonne à sa surface une huile mobile exempte d'iode.

On laisse refroidir, on filtre pour séparer l'iodure de potassium qui a cristallisé. Le liquide filtré est additionné d'eau; la couche huileuse qui surnage alors est séparée, lavée, desséchée avec le chlorure de calcium, et enfin distillée.

Propriétés. — C'est une huile fluide, bouillant à 155 degrés (Wurtz), 154 degrés à la pression de 762 millimètres (Schiff).

Sa densité est 0,8061 à 20 degrés (Frankland, Kolbe).

La densité de vapeur est 3,335.

Corps peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool en toutes proportions.

La potasse bouillante le convertit en caproate de potasse et ammoniaque :

$$C^{12}H^{11}Az + KHO^2 + H^2O^2 = C^{12}H^{11}KO^4 + AzH^3.$$

Sous l'influence du potassium, il donne du gaz, ainsi qu'un alcali analogue à la cyanéthine.

Le cyanure d'amyle préparé par Wurtz exerçait le pouvoir rotatoire vers la droite et faisait éprouver au rayon rouge une déviation de 3°,17 pour une longueur de 200 millimètres. Il est probable que cette propriété n'est pas constante; le cyanure dérivé de l'alcool amylique gauche serait certainement lévogyre, et celui obtenu avec l'alcool inactif serait lui-même inactif.

En tant que composé incomplet, ce nitrile se combine aux chlorures métalliques.

Le capronitrile, chauffé pendant trente-six heures à 100 degrés, avec un mélange de chlorhydrate d'hydroxylamine, d'alcool et d'éthylate de soude, donne un liquide qui est filtré et distillé à sec dans le vide. Le résidu est repris par l'éther, qui par évaporation abandonne des lamelles argentines, fusibles à 58 degrés. Ce composé est la *capramidoxime:*

$$\text{At...}\quad C^5H^{11}.C \begin{cases} AzOH \\ AzH^2. \end{cases}$$

La capramidoxime est une base monoacide.

Le chlorhydrate est en aiguilles blanches, hygroscopiques, fusibles à 116 degrés.

Le dérivé acétylé (C^2H^3O remplace H de l'oxhydryle) fond à 87 degrés.

Le dérivé benzoylé fond à 105-106 degrés.

L'éther éthylique est en aiguilles hygroscopiques fusibles à 35 degrés.

La *capronylcapramidoxime :*

$$\text{At...}\quad C^5H^{11}.C(AzH^2)(AzO.C^6H^{11}O),$$

résulte de l'action à chaud, dans un appareil à reflux, de l'aniline sur la capramidoxime. De l'ammoniaque se dégage et l'aniline n'entre point en réaction. Ce corps est en paillettes d'un blanc argenté fusibles à 115 degrés.

Cette réaction est différente de la réaction générale ; on a ordinairement une azoxime.

L'oxychlorure de carbone agissant sur une solution benzenique de capramidoxime donne du *carbonyl-dicapramidoxime :*

$$\text{At...}\quad C^5H^{11} - C \begin{cases} AzO - CO - OAz \\ AzH^2 \qquad\qquad H^2Az \end{cases} C - C^5H^{11},$$

en aiguilles soyeuses, fusibles à 114 degrés.

La capramidoxime et le chloral en excès, chauffés dans un appareil à reflux, donnent du *capramidoxime-chloral :*

$$\text{At...}\quad C^5H^{11} - C(AzOH)(AzH^2).CCl^3.CHO,$$

en lamelles nacrées, fusibles à 130 degrés (O. Jacoby, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XIX, p. 1500 à 1507 ; *Bull. chim.*, t. XLVI, p. 666).

Le capronitrile se combine avec les chlorures métalliques. Henke a étudié les combinaisons qu'il forme avec les chlorures métalliques acides.

Indiquons simplement les composés suivants :

Chlorure de titane, at................	$2C^6H^{11}Az.TiCl^4$,
Chlorure d'étain......................	$2C^6H^{11}Az.SnCl^2$,
Chlorure d'antimoine.................	$C^6H^{11}Az.SbCl^5$

(*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CVI, p. 284).

De ce nitrile rapprochons son isomère, le *cyanure de diméthyl-éthylcarbinol.*

Ce composé résulte de l'action du cyanure double de mercure et de potassium sur l'iodure de diméthyl-éthylcarbinol (Wyschnegradsky).

Son point d'ébullition est 128-130 degrés.

VII

AMIDES DE L'ACIDE ŒNANTHIQUE (OU ŒNANTHYLIQUE OU HEPTYLIQUE)

ŒNANTHAMIDE.

Éq... $C^{14}H^{15}AzO^{2}$.
At... $C^{7}H^{15}AzO = C^{7}H^{13}O.AzH^{2}$.

On chauffe à 230 degrés de l'œnanthate d'ammoniaque (Hofmann).

Prismes monocliniques, fusibles à 95 degrés, volatils à 250-258 degrés.

ŒNANTHONITRILE.

Éq... $C^{14}H^{13}Az$.
At... $C^{7}H^{13}Az = C^{6}H^{13}.CAz$.

Il résulte de l'action de l'acide œnanthique sur le sulfocyanate de potasse (Mehlis).

Densité égale à 0,895 à 22 degrés.

Point d'ébullition : 175-178 degrés.

VIII

AMIDES DE L'ACIDE CAPRYLIQUE OU OCTYLIQUE

CAPRYLAMIDE.

Éq... $C^{16}H^{17}AzO^{2}$.
At... $C^{8}H^{17}AzO = C^{8}H^{15}O.AzH^{2}$.

Cristaux plats, fusibles à 110 degrés, volatils sans décomposition (Felletar).

Par action de la chaleur sur le caprylate d'ammoniaque ou sur l'amide nonylique on a un caprylamide fusible à 105-106 degrés, dont 100 parties d'eau

bouillante dissolvent 0,454 partie, ce corps étant de plus à peu près insoluble dans l'eau à la température ordinaire (Hofmann).

A cet amide se rattache l'*α-amidocaprylamide :*

$$\text{Éq...}\ C^{16}H^{18}Az^2O^2.$$
$$\text{At...}\ C^8H^{18}Az^2O = C^6H^{13}.CH(AzH^2).CO.AzH^2.$$

Il s'obtient avec le nitrile, en dirigeant du gaz chlorhydrique dans sa solution aqueuse; il est inutile de refroidir. Il se produit encore, par action à 70-80 degrés, de l'acide chlorhydrique concentré : il y a là un phénomène d'hydratation. Un précipité de chlorhydrate se forme, on le fait cristalliser dans l'alcool; on met ensuite l'amide amidé en liberté par l'ammoniaque et on le sépare au moyen de l'éther.

Corps cristallisable, à réaction fortement alcaline, et attirant l'acide carbonique de l'air.

L'acide chlorhydrique étendu le décompose à l'ébullition en chlorure d'ammonium et acide amidocaprylique.

Le *chlorhydrate :*

$$C^{16}H^{18}Az^2O^2.HCl,$$

est en petits prismes plats.

Le *chloroplatinate :*

$$(C^{16}H^{18}Az^2O^2.HCl)^2PtCl^4,$$

est en tables à quatre pans, peu solubles dans l'eau, assez facilement solubles dans l'alcool.

Le *composé :*

$$(C^{16}H^{18}Az^2O^2)^2C^2O^4,$$

qu'on peut regarder comme un acide carbamique complexe, précipite à l'état de sel, quand à une solution de chlorhydrate d'α-amidocaprylamide on ajoute du bicarbonate de soude. Ce sel, en solution, donne aussitôt qu'on le chauffe avec du chlorure de baryum un précipité de carbonate de baryte.

CAPRYLONITRILE.

$$\text{Éq...}\ C^{16}H^{15}Az.$$
$$\text{At...}\ C^8H^{15}Az = C^7H^{15}.CAz.$$

SYN. — *Nitrile caprylique.*

Il se forme par action de l'anhydride phosphorique sur le caprylate d'ammoniaque.

Point d'ébullition : 198-200 degrés (Hofmann).

Point d'ébullition : 194-195 degrés; densité égale à 0,8201 à 13°,3 (Felletar).

Le dérivé amidé de ce nitrile, ou *α-amidocaprylonitrile* :

Éq... $C^{16}H^{16}Az^2$,
At... $C^8H^{16}Az^2 = C^6H^{13}.CH(AzH^2).CAz$,

résulte de l'action de l'acide cyanhydrique sur la combinaison d'œnanthol et d'ammoniaque (Erlenmeyer, Sigel).

Pour préparer ce dérivé amidé, on agite dans un flacon bouché 9 parties d'œnanthol ammoniaque et 16 parties d'une solution cyanhydrique à 20 pour 100 : au bout de sept ou huit minutes, on sépare la partie huileuse de la partie liquide. On agite la partie huileuse avec 16 parties d'acide chlorhydrique à 5 pour 100 ; on laisse le chlorhydrate se former et l'on agite de nouveau le liquide huileux avec 10 parties d'acide chlorhydrique. La partie qui ne se dissout pas est de l'imidocaprylonitrile. De la solution de chlorhydrate l'imidonitrile est séparé par agitation avec de l'éther, et finalement on neutralise en ajoutant assez d'ammoniaque. Une huile se sépare de nouveau, et on l'enlève avec l'éther. La solution éthérée est alors complètement déshydratée par le chlorure de calcium, puis traitée par l'acide chlorhydrique gazeux : le chlorhydrate d'amidocaprylonitrile précipite, et l'on met en liberté l'amidonitrile par action de l'ammoniaque.

Propriétés. — Ce composé est une huile à odeur spéciale, qui se solidifie à — 5-6 degrés; elle est presque insoluble dans l'eau, tandis qu'elle est soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther.

L'acide chlorhydrique étendu dissout ce composé. A 70-80 degrés l'acide chlorhydrique concentré exerce une action hydratante : de l'amidocaprylo-amide se forme. Si l'on maintient les conditions d'action de l'acide chlorhydrique en élevant la température à l'ébullition, on régénère comme terme ultime de l'acide amidocaprylique, cet acide étant à l'état de liberté dans les conditions de la réaction.

Sous l'influence du temps ce composé se décompose en ammoniaque et en imidocaprylonitrile. Ce corps peut se combiner aux acides; parmi ses combinaisons salines les plus remarquables sont le chlorhydrate et le chloroplatinate.

CHLORHYDRATE.

$C^{16}H^{16}Az^2.HCl$.

Cristaux plats, à 6 pans, facilement solubles dans l'eau, également solubles dans l'alcool. Ils sont insolubles dans l'éther.

CHLOROPLATINATE.

$(C^{16}H^{16}Az^2.HCl)^2PtCl^4$.

Sel en cristaux aplatis, jaunes, très solubles dans l'alcool, et à peu près insolubles dans l'eau.

IX

AMIDES DE L'ACIDE PÉLARGONIQUE OU NONYLIQUE

PÉLARGONAMIDE.

Éq... $C^{18}H^{19}AzO^2$.
At... $C^9H^{19}AzO = C^9H^{17}O.AzH^2$.

Le pélargonamide est en cristaux plats, fusibles à 92-93 degrés d'après Schalfejew.

Il se forme, quand on chauffe à 230 degrés le pélargonate d'ammoniaque, un amide, en masses cristallines brillantes, fusibles à 99 degrés (Hofmann), à peu près insolubles dans l'eau froide.

L'*isononylamide* résulte de l'action sur l'isononylnitrile de la potasse alcoolique : on doit chauffer à 90-91 degrés ; ou de l'action de l'éther éthylisononylique sur l'ammoniaque. Cet amide fond à 105 degrés (Kullhem).

NITRILES.

Éq... $C^{18}H^{17}Az$.
At... $C^9H^{17}Az$.

PÉLARGONONITRILE.

At... $CH^3(CH^2)^7.CAz$.

On fait réagir à 180 degrés le cyanure de potassium sur l'iodure octylique normal (Eichler).

Nitrile bouillant à 214-216 degrés.

Poids spécifique : 0,786 à 16 degrés.

NITRILE ISOPÉLARGONIQUE.

At... $CH^3.CH(C^6H^{13}).CAz$.

Ce nitrile est obtenu en faisant réagir le cyanure de potassium sur l'iodure de méthylhexylcarbinol (Felletar).

Poids spécifique : 0,8187 à 14 degrés.

Point d'ébullition : 206 degrés.

X

AMIDE DE L'ACIDE CAPRIQUE OU DÉCYLIQUE $C^{20}H^{20}O^{4}$.

CAPRAMIDE.

Éq... $C^{20}H^{21}AzO^{2}$.
At... $C^{10}H^{21}AzO = C^{10}H^{19}O.AzH^{2}$.

SYN. — *Azoture de rutyle*, ou *rutamide*.

Formation. — Le capramide se forme : 1° par action de l'ammoniaque sur le rutate d'éthyle; 2° par action de la chaleur, à 230 degrés, sur le caprinate d'ammoniaque.

Préparation. — On dissout le rutate d'éthyle dans l'alcool et on l'abandonne dans un flacon bouché avec une solution concentrée d'ammoniaque. Peu à peu le mélange se trouble et des cristaux de rutamide se séparent. On les enlève, on évapore l'eau mère à siccité, on redissout le résidu dans l'alcool et l'on précipite par l'eau de nouvelles quantités de rutamide.

On fait enfin cristalliser dans l'alcool dilué.

Propriétés. — Le rutamide cristallise en paillettes brillantes, douées d'un éclat argentin.

Amide fusible au-dessous de 100 degrés, insoluble dans l'eau et dans l'ammoniaque, facilement soluble dans l'alcool. Le point de fusion est 98 degrés (Hofmann, Rowney).

XI

AMIDES DE L'ACIDE LAURIQUE

LAURINAMIDE.

Éq... $C^{24}H^{25}AzO^{2}$.
At... $C^{12}H^{25}AzO$.

On fait réagir l'ammoniaque sur le chlorure acide (Krafft, Stauffer).
Fusion : 102 degrés.

NITRILE.

Éq... $C^{24}H^{23}Az$.
At... $C^{12}H^{23}Az = C^{11}H^{23}.CAz$.

On déshydrate l'amide. A cet effet on chauffe 1 partie d'amide et 1/2 partie d'acide phosphorique anhydre. On distille dans le vide.

Corps doué d'une forte odeur caractéristique, fusible à +4 degrés. Point d'ébullition : 198 degrés sous la pression de 100 millimètres; densité : 0,835 à 4 degrés; 0,8273 à 15 degrés; 0,7675 à 98°,5.

XII

AMIDES DE L'ACIDE MYRISTIQUE $C^{28}H^{28}O^4$.

MYRISTINAMIDE.

Éq... $C^{28}H^{29}AzO^2$.
At... $C^{14}H^{29}AzO = C^{14}H^{27}O.AzH^2$.

On chauffe l'éther trimyristique de la glycérine, ou trimyristine, à 100 degrés avec de l'ammoniaque alcoolique; ou l'éther éthylmyristinique avec de l'ammoniaque aqueuse concentrée à 250 degrés; ou l'on chauffe à 230 degrés le sel ammoniacal de l'acide myristique (Reimer, Will).

Écailles, fusibles à 102 degrés, facilement solubles dans l'alcool, le chloroforme et la benzine, peu solubles dans l'éther.

MYRISTONITRILE.

Éq... $C^{28}H^{27}Az$.
At... $C^{14}H^{27}Az = C^{13}H^{27}.CAz$.

On déshydrate le myristamide par l'anhydride phosphorique. Le point de fusion de ce nitrile est 19 degrés; son point d'ébullition, 226°,5, sous la pression de 100 millimètres. La densité est de 0,8281 à 19 degrés; 0,8241 à 25 degrés; 0,7724 à 99 degrés.

Étant donné l'acide myristique retiré du *Myristica surinamensis*, on peut en obtenir les éthers.

Son éther éthylique chauffé, en vase clos, à 220-230 degrés, pendant cinq à six heures, avec un excès d'ammoniaque aqueuse à 30 pour 100, donne l'*amide myristique :*

Éq... $C^{28}H^{29}AzO^2$,
At... $C^{14}H^{29}AzO$,

en paillettes blanches, fusibles à 102 degrés, solubles dans l'alcool, la benzine et le chloroforme.

Ce corps présente les propriétés de l'amide préparé par Massino, ou de l'amide myristique ordinaire. Cet amide, chauffé un quart d'heure au bain-

marie avec 1 molécule de brome et une lessive de soude à 10 pour 100, forme une *myristine-tridécylurée* :

$$\text{At... } CO \begin{cases} AzH(C^{14}H^{27}O) \\ Az(C^{14}H^{27}O)^2, \end{cases}$$

en aiguilles, fusibles à 103 degrés. L'*amide*, éq. $C^{28}H^{29}AzO^2$, donne le *nitrile* tridécylique :

$$\text{Éq... } C^{26}H^{25}.C^2Az,$$
$$\text{At... } C^{13}H^{25}CAz,$$

en chauffant le chlorhydrate de l'amide dans un grand ballon, muni d'un réfrigérant à reflux, en présence de brome ajouté en quantité calculée, et de soude en excès. On cesse de chauffer quand une couche huileuse reste à la surface. On reprend par l'éther, on agite avec de la potasse caustique et du sodium, et l'on distille sur l'anhydride phosphorique.

On obtient une huile aromatique, bouillant à 275 degrés, facilement soluble dans l'éther et dans l'alcool (E. Lutz, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XIX, p. 1433; *Bull. chim.*, t. XLVI, p. 758).

XIII

AMIDES DE L'ACIDE PALMITIQUE $C^{32}H^{32}O^4$

PALMITAMIDE.

$$\text{Éq... } C^{32}H^{33}AzO^2.$$
$$\text{At... } C^{16}H^{33}AzO = C^{16}H^{31}O.AzH^2.$$

SYN. — *Margaramide; Azoture de margaryle ou de palmityle.*

Formation. — 1° On fait passer un courant de gaz ammoniac à travers l'huile d'olive ou la graisse, ou l'on abandonne ces corps gras avec de l'alcool ammoniacal ou de l'ammoniaque liquide. On traite par l'eau bouillante le savon obtenu, le margaramide surnage et se fige par le refroidissement; on fait cristalliser dans l'alcool (Boullay [1848], *Jour de phar.* [3], V, 329). Il est évident que dans ces conditions on ne peut avoir du palmitamide pur.

2° Théoriquement on pourrait avoir recours au palmitate d'ammoniaque; mais le sel qui se dépose même dans une solution contenant un excès d'ammoniaque est un palmitate acide, ou plutôt est constitué par un équivalent d'acide palmitique et un équivalent de palmitate d'ammoniaque.

3° On fait réagir le palmitate d'éthyle et l'ammoniaque alcoolique.

Préparation. — On chauffe en tube scellé au bain de sel pendant vingt à vingt-cinq jours le palmitate d'éthyle avec de l'ammoniaque alcoolique. On

purifie le produit obtenu par cristallisation dans l'alcool chaud et par lavage à l'éther (Carlet).

Propriétés. — Corps blanc, inaltérable à l'air, neutre, soluble dans l'alcool et surtout dans l'éther.

On peut l'obtenir en aiguilles, ou en masses mamelonnées, ou en plaques cristallines blanches.

Amide fusible à 101°,5 (Carlet), à 106-107 degrés (Krafft, Stauffer).

Les alcalis bouillants et concentrés en dégagent l'ammoniaque avec formation de palmitates alcalins. Les acides concentrés, surtout à chaud, le décomposent.

PALMITONITRILE.

Éq... $C^{32}H^{31}Az$.
At... $C^{15}H^{31}.CAz$.

On fait réagir l'anhydride phosphorique sur le palmitamide (Krafft, Stauffer). Cristaux tabulaires à 6 pans, fusibles à 31 degrés, bouillant à 251°,5 sous la pression de 100 millimètres.

Densité : 0,8224 à 31 degrés, c'est-à-dire à l'état liquide ; 0,8186 à 40 degrés et 0,7761 à 98°,9.

XIV

NITRILE DE L'ACIDE $C^{34}H^{34}O^4$ (ACIDE MARGARIQUE VRAI).

CYANURE DE CÉTYLE.

Éq... $C^{34}H^{33}Az$.
At... $C^{16}H^{33}.CAz$.

Ce composé, désigné aussi sous le nom de margaronitrile, prend naissance quand on traite l'iodure de cétyle par une solution alcoolique de cyanure de potassium. Le composé obtenu se comporte comme les autres éthers cyanhydriques et peut donc par hydratation engendrer l'*acide* $C^{34}H^{34}O^4$, qui est l'*acide margarique vrai*. C'est un nitrile cristallisable (Becker), fusible à 53 degrés (Köhler) et volatil.

XV

AMIDES DE L'ACIDE STÉARIQUE $C^{36}H^{36}O^4$.

STÉARINAMIDE.

Éq... $C^{36}H^{37}AzO^2$.
At... $C^{18}H^{37}AzO = C^{18}H^{35}O^2.AzH^2$.

Le stéarinamide ou *stéaramide* se prépare en chauffant au bain d'eau salée, pendant vingt à vingt-cinq jours, le stéarate d'éthyle et l'ammoniaque alcoolique; l'amide résultant de cette action doit être purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool et par lavage à l'éther froid (Carlet, *Bull. de la Soc. chim.*, 1859, p. 79).

Hofmann préfère opérer avec l'ammoniaque aqueuse, en chauffant à 180 degrés.

On l'obtient encore en chauffant le stéarate d'ammoniaque à 230 degrés (Hofmann).

Amide fusible à 107°,5 (Carlet), à 109 degrés (Krafft, Stauffer).

STÉARONITRILE.

Éq... $C^{36}H^{35}Az$.
At... $C^{17}H^{35}.CAz$.

On fait réagir sur le stéaramide l'anhydride phosphorique.

Corps fusible à 41 degrés, volatil à 274°,5 sous la pression de 100 millimètres.

Densité : 0,8178 à 41 degrés; 0,8149 à 45 degrés; 0,7790 à 99°,2 (Krafft, Stauffer, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XV, p. 1730).

XVI

AMIDE DE L'ACIDE ARACHIQUE $C^{40}H^{40}O^4$.

ARACHIDAMIDE.

Éq... $C^{40}H^{41}AzO^2$.
At... $C^{20}H^{39}O.AzH^2$.

SYN. — *Amide arachique; Arachamide.*

L'amide de l'acide arachique, ou acide arachidique, a été obtenu par Gössmann et Scheven.

Formation. — Il se produit par action de l'ammoniaque alcoolique sur l'huile d'arachide.

Préparation. — On fait digérer pendant longtemps, à la température ordinaire, de l'huile d'arachide avec de l'ammoniaque alcoolique.

On distille ensuite l'alcool, on lave à l'eau et l'on fait cristalliser dans l'alcool la masse préalablement exprimée.

Propriétés. — Cet amide cristallise en aiguilles groupées en étoiles, fusibles à 98-99 degrés.

Il n'a point été obtenu au moyen des procédés ordinaires de préparation, tels qu'action de la chaleur sur les sels ammoniacaux, ou décomposition de son éther éthylique (Gössmann et Scheven, *Ann. der Chem. und Phar.*, t. XCVII, p. 262).

Un autre composé amidé de l'acide arachide a été obtenu. Ce corps, éq. $C^{40}H^{39}(AzH^2)O^4$, résulte de la réduction de l'acide nitroarachique, éq. $C^{40}H^{39}(AzO^4)O^4$. C'est de l'acide amido-arachique et non un amide (Tassinari).

XVII

AMIDE DE L'ACIDE MÉLISSIQUE $C^{60}H^{60}O^4$.

On connaît un nitrile se rattachant à l'alcool mélissique.

CYANURE DE MYRICYLE.

Éq... $C^{62}H^{61}Az$.
At... $C^{30}H^{61}.CAz$.

Syn. — *Éther mélissicyanhydrique.*

Ce nitrile est l'éther cyanhydrique de l'*alcool mélissique* $C^{60}H^{62}O^2$. On l'a aussi qualifié de cyanure de myricyle.

C'est un corps amorphe, fondant à 75 degrés (Préverling, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXXXIII, p. 357).

CHAPITRE II

DEUXIÈME FAMILLE : ACIDES.

Éq... $C^{2n}H^{2n-2}O^4$.
At... $C^nH^{2n-2}O^2$.

I

AMIDE DE L'ACIDE ACRYLIQUE $C^6H^4O^4$.

On connaît l'amide suivant : β_2-*dichloroacrylamide :*

Éq... $C^6H^3Cl^2AzO^2$.
At... $CCl^2 : CH.CO.AzH^2$.

Il a été préparé par Wallach. Ce corps cristallise dans le chloroforme en fines aiguilles fusibles à 112-113 degrés (Wallach, *Ann. der Chem. u. Phar.*, t. CXCIII, p. 25).

II

AMIDES DE L'ACIDE CROTONIQUE $C^8H^6O^4$.

CROTONAMIDE.

Éq... C^8H^7AzO.
At... $C^4H^7AzO = CH^3.CH : CH.CO.AzH^2$.

Formation. — Cet amide se forme, en même temps que de l'éther éthyl-β-chlorobutyrique, quand on abandonne à l'air le chlorhydrate de l'éther éthylchlorobutyrique imidé (Pinner) :

Éq... $C^2H^3.C^2HCl.C^2H^2.C(AzH)O^2C^4H^5.HCl = C^8H^7AzO^2 + C^4H^5Cl + HCl$.

Il s'obtient aussi par action de l'acide chlorhydrique concentré sur le cyanure d'allyle.

La solution est abandonnée une nuit à elle-même, étendue neutralisée par le carbonate de soude, afin de la débarrasser de l'excès d'acide, et finalement traitée par l'éther.

Propriétés. — Le crotonamide est en aiguilles très fines, fusibles à 149-152 degrés, solubles dans l'éther, plus solubles dans l'alcool et la benzine (Pinner, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XVIII, p. 2008-2056).

AUTRE AMIDE CROTONIQUE.

On obtient un amide crotonique qui paraît différent en chauffant le sel ammoniacal en tubes scellés, ou en traitant l'éther éthylique par l'ammoniaque à 100-150 degrés. Cet amide n'a pu être amené à l'état cristallin; il conserve l'aspect d'un sirop épais, très soluble dans l'eau. Ces caractères le différencient de l'amide de Pinner, qui est en aiguilles fusibles à 149-152 degrés (F. Beilstein et E. Wiegand, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XVIII, p. 481; *Bull. chim.*, t. XLV, p. 412).

Des acides crotoniques chlorés dérivent des amides. Celui de l'acide β-chlorocrotonique a été préparé et décrit.

Le β-*chlorocrotonamide :*

Éq... $C^8H^6ClAzO^2$,
At... $CH^3.CH : CCl.CO.AzH^2$,

se forme par action de l'ammoniaque sur le chlorure β-crotonique (Sarnow). Il se sépare en lamelles minces, d'un magnifique blanc nacré, quand on verse lentement le chlorure dans l'ammoniaque. On l'obtient encore en dirigeant du gaz ammoniac dans une solution alcoolique de cyanhydrate de butylchloral, cette solution étant faite dans de l'alcool absolu (Pinner, Klein) :

$$C^8H^5Cl^3O^2.C^2AzH + 4AzH^3 = C^8H^4ClO^2.AzH^2 + 2AzH^4Cl + C^2Az.AzH^4.$$

Cristaux fusibles à 107 degrés (Sarnow), à 112 degrés (Pinner, Klein), volatils à 230-240 degrés (Sarnow). Cet amide est peu soluble dans l'eau froide et facilement soluble dans l'alcool. L'éther alcoolique le dissout facilement; il se sépare de cette solution en une masse cristalline rayonnée.

CROTONITRILE.

Éq... C^8H^5Az.
At... $C^4H^5Az = CH^3.CH : CH.CAz$.

Syn. — *Nitrile crotonique; Cyanure d'allyle.*

Formation. — Il se forme : 1° par action de l'iodure d'allyle sur le cyanure de potassium;

2° Par la fermentation du myronate de potasse;

3° En précipitant un myronate par l'azotate d'argent et en décomposant le précipité par l'acide sulfhydrique ;

4° Par action prolongée de l'eau sur le sulfocyanate d'allyle.

Préparation. — 1° On met en contact du chlorure d'allyle, du cyanure de potassium et de l'alcool à 45 degrés environ ; on laisse en contact pendant vingt-huit à trente jours. Dans ces conditions, il se forme un alcoolate de cyanure d'allyle, de l'acide pyrotartrique et de la triallylamine $(C^6H^5)^3Az$.

Si la réaction est produite à froid entre le cyanure de potassium en solution aqueuse et le cyanure d'allyle, on obtient uniquement du cyanure d'allyle et de l'acide pyrotartrique.

2° On chauffe du cyanure d'argent avec de l'iodure d'allyle. Il se forme une huile épaisse et brune, qui se prend par le refroidissement en une masse visqueuse et est probablement un cyanure double d'argent et d'allyle, ou une combinaison de cyanure d'allyle et d'iodure d'argent. Par addition à cette combinaison d'alcool et d'éther, le cyanure d'allyle est mis en liberté. On peut ensuite le séparer par distillation au bain d'huile, après addition d'une petite quantité d'eau (Lieke).

3° On peut faire réagir le cyanure de potassium et l'iodure d'allyle. Le cyanure de potassium doit être en solution alcoolique et l'on chauffe au bain-marie. La réaction est terminée quand une portion du liquide alcoolique se mêle à l'eau sans précipiter d'iodure d'allyle (Claus).

4° Une solution aqueuse de myronate de potasse est précipitée par l'azotate d'argent; on soumet le précipité suspendu dans une grande quantité d'eau à l'action de l'hyrogène sulfuré. Après action du courant gazeux, le produit est distillé plusieurs fois et fournit une couche huileuse de cyanure d'allyle (Will et Körner).

Propriétés. — Liquide fortement odorant, bouillant à 119 degrés. Densité : 0,8491 à zéro ; 0,8351 à 15 degrés (Rinne, Tollens) ; 0,8398 à 12°,8 (Will, Körner).

Quand on laisse le nitrile crotonique pendant dix à douze heures en contact avec de l'acide chlorhydrique concentré, il en résulte du crotonamide; quand on chauffe ce nitrile avec de l'acide concentré, à la température de 55 à 60 degrés, il en résulte de l'acide chlorobutyrique (Pinner).

L'acide chlorhydrique gazeux, arrivant dans un mélange d'alcool et de cyanure d'allyle, donne un chlorhydrate de l'éther éthyl-β-chlorobutyrique imidé.

Les différentes préparations indiquées plus haut ne paraissent pas donner le même nitrile, et c'est ce qui explique la différence des propriétés attribuées à ce composé par certains chimistes.

L'éther allyliodhydrique et le cyanure de potassium donnent le nitrile de l'acide β-crotonique. Ce nitrile ne donne pas d'acide α-crotonique avec les alcalis, mais par le contact avec les milieux oxydants. Les oxydants le transforment en acide acétique : telle est l'action de l'acide chromique ; ou en acide

oxalique : telle est l'action de l'acide azotique (voy. Kekulé et Rinne, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. VI, p. 386; Pinner, *ibid.*, t. XII, p. 2056).

Le cyanure d'allyle préparé avec l'acide myronique se résout en ammoniaque et crotonate de potasse, quand on le fait bouillir avec la potasse alcoolique. Le cyanure d'allyle obtenu par la méthode de Claus se conduit de même. D'après Lieke, celui préparé avec le cyanure d'argent dégagerait de l'ammoniaque et donnerait du formiate de potasse en même temps qu'un composé huileux. Ce dernier cyanure serait donc, non du cyanure d'allyle, mais de l'isocyanure d'allyle.

En chauffant à 100 degrés le chlorure d'allyle et la solution alcoolique de cyanure de potassium dans l'alcool allylique, on a de faibles quantités d'un liquide bouillant à 95-96 degrés, sentant la moutarde et pouvant être considéré comme une combinaison de cyanure d'allyle et d'alcool allylique, analogue à celles de nitriles et d'alcools obtenues par Gautier. A 130 degrés, ce composé donne, en présence de l'acide chlorhydrique, une huile épaisse et du chlorure d'ammonium (Rinne et Tollens).

L'iodure d'allyle et le cyanure de potassium, chauffés à 110 degrés sans alcool, donnent le cyanure de Lieke, des produits volatils à 119 degrés, et d'autres à 120-125 degrés, qui sont cristallisables. Les produits qui passent à 119 degrés, après rectification, passent à 116-117 degrés; c'est le cyanure de Will et Körner. Avec la potasse alcoolique, ce corps donne un acide crotonique fusible à 71 degrés, ce qui a fait représenter ce cyanure par la formule atom. $CH^2{=}CH-CH^2-CAz$ (Rine et Tollens).

L'*alcoolate de cyanure d'allyle*, ou nitrile β-éthoxylbutyrique :

Éq... $C^{12}H^{11}AzO^2$,
At... $CH^3.CH(OC^2H^5).CH^2.CAz$,

a été obtenu par Rinne en chauffant de l'iodure d'allyle, du cyanure de potassium et de l'alcool.

Il bout à 173-174 degrés, est décomposé par la potasse bouillante en alcool, acide crotonique et ammoniaque ; avec l'acide chlorhydrique concentré et chaud, on a de l'acide β-éthoxylbutyrique.

Une *combinaison de cyanure d'allyle et d'alcool allylique :*

Éq.... $C^8H^5Az.3C^6H^6O^2$,

se forme quand, dans la préparation précédente, on remplace l'alcool par l'alcool allylique. Ce corps a été préparé par Rinne et Tollens avec le chlorure d'allyle, le cyanure de potassium et l'alcool allylique.

Composé bouillant à 95-96 degrés.

β-*chlorocrotononitrile* ou cyanure d'allyle chloré :

Éq... C^8H^4ClAz.
At... $C^4H^4ClAz = CH^3.CH : CCl.CAz$.

Nitrile obtenu par action de l'anhydride phosphorique sur le β-chlorocrotonamide (Sarnow).

Dans la préparation de ce nitrile, il faut éviter de faire réagir un excès d'anhydride phosphorique, qui détruirait une portion du nitrile formé.

Ce nitrile est un liquide incolore, très réfringent, possédant une odeur éthérée agréable, qui rappelle celle du benzonitrile.

Il bout à 136 degrés et se vaporise déjà assez rapidement à la température ordinaire.

La densité de vapeur a été trouvée égale à 50,70, la théorie indiquant 50,75 (Sarnow).

III

AMIDE DE L'ACIDE ANGÉLIQUE $C^{10}H^8O^4$.

ANGÉLAMIDE.

L'acide angélique :

$$\text{Éq...}\quad C^{10}H^8O^4,$$
$$\text{At...}\quad C^5H^8O^2 = \left.\begin{matrix} C^5H^7O \\ H \end{matrix}\right\} O,$$

doit théoriquement, soit par déshydratation du sel ammoniacal, soit par action de l'ammoniaque sur un éther de cet acide, donner de l'angélamide.

L'angélamide n'a point été décrit. La formule est :

$$\text{Éq...}\quad C^{10}H^9AzO^2.$$
$$\text{At...}\quad \left.\begin{matrix} C^5H^7O \\ H^2. \end{matrix}\right\} Az.$$

Le phénylangélamide a été étudié par M. Chiozza; il en sera parlé plus loin.

IV

AMIDES DES ACIDES OLÉIQUE $C^{36}H^{34}O^4$ ET ÉLAIDIQUE $(C^{36}H^{34}O^4)^n$.

OLÉAMIDE.

$$\text{Éq...}\quad C^{36}H^{35}AzO^2.$$
$$\text{At...}\quad C^{18}H^{35}AzO = C^{18}H^{33}O.AzH^2.$$

On obtient cet amide par l'action prolongée à froid de l'ammoniaque alcoolique sur l'huile d'amandes ou sur l'huile de noix (Rowney, Carlet).

Masses cristallines, fusibles à 75 degrés (Carlet), à 78-81 degrés (Rowney).

ÉLAIDAMIDE.

Éq... $C^{36}H^{35}AzO^2$.
At... $C^{18}H^{33}O.AzH^2$.

Cette formule répond à la composition en centièmes de l'ami de, mais non à la formule réelle, étant donné que l'acide élaïdique est $(C^{36}H^{34}O^4)^n$.

Pour obtenir l'amide, on traite l'élaïdine par la potasse alcoolique (Rowney).

Cristaux fusibles à 92-94 degrés.

CHAPITRE III

TROISIÈME FAMILLE : ACIDES.

Éq... $C^{2n}H^{2n-4}O^4$.
At... $C^nH^{2n-4}O^2$.

I

AMIDE DE L'ACIDE SORBIQUE $C^{12}H^8O^4$.

SORBAMIDE.

Éq... $C^{12}H^9AzO^2$.
At... $C^6H^7O.AzH^2$.

Cet amide se forme : 1° en faisant réagir le gaz ammoniac sur le chlorure de sorbyle (Hofmann);

2° L'ammoniaque liquide à 120 degrés sur l'éther sorbique.

Aiguilles blanches, solubles dans l'eau et dans l'alcool, facilement fusibles.

II

AMIDES DE L'ACIDE CAMPHIQUE $C^{20}H^{16}O^4$.

CAMPHAMIDE.

Éq... $C^{20}H^{17}AzO^2$.
At... $C^9H^{15}.CO.AzH^2$.

A l'acide camphique $C^{20}H^{16}O^4$, étudié par MM. Berthelot et Wöhler, se rattachent des amides décrits par Nägeli, Goldschmidt et Schmidt.

Formation. — 1° On chauffe pendant un certain nombre d'heures le nitrile. On ajoute au produit de l'eau, on distille l'alcool et des cristaux se forment dans la liqueur.

2° On chauffe à 250 degrés du camphate d'ammoniaque (Goldschmidt, Schmidt).

Propriétés. — Amide en cristaux plats, brillants, fusibles à 125 degrés distillables sans altération.

Il est un peu soluble dans l'eau bouillante, facilement soluble dans l'alcool

et l'éther; les solutions acides concentrées le dissolvent, et par addition d'alcali il précipite.

Avec l'alcoolate de soude et l'éther méthyliodhydrique, cet amide ne donne point de méthylamine.

Il est isomère avec l'amidocamphre :

$$\text{Éq...}\quad C^{20}H^{17}AzO^{2} = C^{20}H^{15}(AzH^{2})O^{2},$$
$$\text{At...}\quad C^{10}H^{17}AzO = C^{10}H^{15}(AzH^{2})O,$$

lequel dérive du camphre nitré par réduction. L'amidocamphre distille sans altération à 246 degrés (voy. *Encycl. chim.*, Aldéhydes, 2e fasc., p. 505).

CAMPHONITRILE.

$$\text{Éq...}\quad C^{20}H^{15}Az.$$
$$\text{At...}\quad C^{10}H^{15}Az.$$

Formation. — Étant donné du camphate d'ammonique, sous l'influence de la chaleur, on le transforme en camphamide. Le camphamide étant obtenu, on le chauffe avec du chlorure acétique (Nägeli).

Propriétés. — Le camphonitrile est un liquide bouillant à 216-218 degrés, soluble dans l'éther. Il résiste à l'action de la potasse aqueuse chaude et de l'acide chlorhydrique, même à 170 degrés.

Avec la potasse alcoolique, au contraire, l'amide se reforme d'abord; puis on obtient l'acide.

L'hydrogène naissant provenant de l'action du zinc sur l'acide chlorhydrique donne une *base*, $C^{20}H^{19}Az$.

Avec l'aniline, on a, à 220 degrés : $C^{34}H^{24}Az$.

L'hydroxylamine se combine au camphonitrile pour donner une *base :*

$$\text{Éq...}\quad C^{20}H^{18}Az^{2}O^{2},$$
$$\text{At...}\quad C^{10}H^{18}Az^{2}O,$$

quand on laisse digérer le mélange alcoolique des deux substances pendant plusieurs jours (Goldschmidt, Zürrer). La solution alcoolique est précipitée par addition d'eau; le précipité est séparé, traité par l'acide chlorhydrique et la liqueur acide est sursaturée par l'ammoniaque. On fait passer enfin du gaz carbonique pour sursaturer l'excès d'alcali volatil.

Cette base cristallise en lamelles dans une solution hydroalcoolique; les cristaux sont fusibles à 101 degrés, solubles dans les alcalis et dans les acides.

Le camphimide de R. Schiff présente la même formule que le camphonitrile (R. Schiff, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XIII, p. 1491) voy. *Encycl. chim.*, t. VII, Aldéhydes, 2e fasc., p. 505).

CHAPITRE IV

QUATRIÈME FAMILLE : ACIDES.

Éq... $C^{2n}H^{2n-6}O^4$.
At... $C^nH^{2n-6}O^2$.

AMIDES DES ACIDES $C^{2n}H^{2n-6}O^4$ DE LA SÉRIE GRASSE

Les acides en $C^{2n}H^{2n-6}O^4$ peuvent être ou des acides considérés comme rentrant dans les acides de la série grasse, ou comme renfermant un noyau aromatique. On peut rattacher à la série grasse les amides des acides suivants :

ACIDE TÉRÉBENTHILIQUE.

Éq... $C^{16}H^{10}O^4$.
At... $C^8H^{10}O^2$.

Cet acide, dont l'existence et les conditions de formation ont été indiquées par Personne (*Compt. rend.*, t. XLIII, p. 553), mais dont l'existence a été niée par Hempel (*Ann. d. Chem. u. Phar.*, t. CLXXX, p. 86), donnerait théoriquement un amide et un nitrile par déshydratation de son sel ammoniacal.

Le sel ammoniacal n'a point été décrit, et les amides qui en résulteraient n'ont point été préparés.

ACIDE TRIÉTHÉNYLBUTYRIQUE.

Éq... $C^{20}H^{14}O^4$.
At... $C^{10}H^{14}O^2$.

Acide préparé par Geuther et Frölich (*Ann. d. Chem. u. Phar.*, t. CCII). L'amide est à préparer.

ACIDE TRIÉTHÉNYLISOPROPYLACÉTIQUE.

Éq... $C^{26}H^{20}O^4$.
At... $C^{13}H^{20}O^2$.

Acide étudié par Loos (*Ann. d. Chem. u. Phar.*, t. CCII, p. 324). L'amide est à préparer.

CHAPITRE V

I

ACIDES CYANÉS ET SULFOCYANÉS.

A l'un des amides précédents, au nitrile formique, se rattachent les dérivés cyanés des acides à fonction simple. On aurait pu les étudier à propos de chaque acide, mais il est plus commode de les réunir en un groupe spécial.

Les acides cyanés se rattachent à l'acide cyanhydrique : $C^2AzH + $ ACIDE, donnent l'acide — H, qui est remplacé par C^2Az, et 1 molécule d'hydrogène.

On peut cependant rattacher ces acides cyanés non seulement à l'acide cyanhydrique, mais au cyanogène et même à l'acide cyanique, comme l'établissent les formules suivantes.

Soit un acide A, on peut avoir :

$$A + C^2AzH = (A - H)C^2Az + H^2,$$
$$A + C^2Az.C^2Az = (A - H)C^2Az + C^2AzH,$$
$$A + C^2AzHO^2 = (A - H)C^2Az + H^2O^2.$$

On peut donc rapprocher les acides cyanés de l'acide cyanhydrique, du cyanogène ou de l'acide cyanique.

Si l'on ne consulte point l'expérience ou certaines données déjà acquises, théoriquement il n'y a aucune raison de supposer tel ou tel mode de formation de préférence à tel autre. De plus, au lieu de considérer un acide A, on peut supposer un acide monochloré (A—H)Cl et y remplacer le chlore par le groupement monovalent C^2Az'.

Supposons donc un acide chloré et l'acide cyanhydrique, on aura :

$$\underbrace{(A - H)Cl}_{\text{Acide monochloré.}} + C^2AzH = \underbrace{(A - H)C^2Az}_{\text{Acide cyané.}} + HCl.$$

Au lieu de

$$A + C^2AzHO^2 = (A - H)C^2Az + H^2O^2,$$

on peut supposer

$$A + C^2AzHO^2 = (A - H)C^2Az + H^2,$$

ou encore

$$A + C^2AzHS^2 = (A - H)C^2AzS^2 + H^2.$$

Ces derniers acides, c'est-à-dire les acides sulfocyanés, ne peuvent évidemment point être rattachés à l'acide cyanhydrique au même titre que les dérivés

cyanés d'acides gras à fonction simple dont on a parlé plus haut. Tout en reconnaissant que, logiquement, on devrait les classer ailleurs que dans ce chapitre, il nous paraît cependant avantageux de le faire, plutôt que de les étudier à la suite des amides carboniques.

En fait, avec l'acide acétique et le cyanure de potassium, on prépare un acide cyané :

$$\text{Éq...}\quad C^4H^3ClO^2 + KC^2Az = C^4H^3(C^2Az)O^4 + KCl.$$
$$\text{At...}\quad CH^2 \left\langle \begin{matrix} COOH \\ Cl \end{matrix} \right. + KCAz = CH^2 \left\langle \begin{matrix} CAz \\ COOH \end{matrix} \right. + KCl.$$

L'eau décompose immédiatement cet acide cyané avec un abondant dégagement d'acide carbonique ; le produit de cette réaction donne par distillation de l'acétonitrile et laisse une solution aqueuse d'acétamide.

Par action du cyanate d'argent sur le chlorure acétique on a un corps de même composition élémentaire que l'acide cyanacétique, mais qui est un polymère ; c'est vraisemblablement un cyanate d'acétyle polymérisé $(C^2AzO^2.C^4H^3O^2)^x$.

On connaît aussi un acide cyanoformique polymérisé $(C^2Az.C^2HO^4)^x$ ou plus exactement un éther de cet acide.

Ces considérations nous déterminent à réunir dans le présent chapitre les acides cyanés et les acides sulfocyanés.

I

ACIDES CYANÉS DES ACIDES.

$$\text{Éq...}\quad C^{2n}H^{2n}O^4.$$
$$\text{At...}\quad C^nH^{2n}O^2.$$

ACIDE CYANOFORMIQUE

$$\text{Éq...}\quad C^4HAzO^4 = C^2H(C^2Az)O^4.$$
$$\text{At...}\quad C^2HAzO^2 = CAz - COOH.$$

On ne connaît que les éthers de cet acide.

On a l'*éther méthylique* par déshydratation de l'éther méthyloxamique :

$$\text{Éq...}\quad C^4(C^2H^3)O^6.AzH^2 = C^2(C^2H^3)(C^2Az)O^4 + H^2O^2.$$
$$\text{At...}\quad AzH^2.C^2O^2.O.CH^3 = CAz.CO^2.CH^3 + H^2O.$$

C'est un liquide possédant une forte odeur éthérée, bouillant à 100-101 degrés, décomposable par l'eau en alcool, gaz carbonique et acide cyanhydrique (Weddige, *Jour. für prakt. Chem.* [2], t. X, p. 199).

L'*éther éthylique* s'obtient en distillant parties égales d'oxaméthane et d'an-

hydride phosphorique. Le perchlorure de phosphore donnerait un produit différent (Wallach, *Ann. der Chem. und Phar.*, t. CLXXXIV, p. 12).

L'éther éthylique bout à 115-116 degrés; il est plus léger que l'eau et est insoluble dans ce véhicule. Peu à peu l'eau le décompose comme l'éther méthylique; les alcalis agissent très rapidement.

L'acide chlorhydrique très concentré donne à froid du chlorure d'ammonium, de l'alcool et de l'acide oxalique.

L'ammoniaque donne du cyanure d'ammonium et de l'uréthane. Les alcalis organiques agissent de même.

Une solution alcoolique de l'éther est réduite par l'hydrogène dégagé par le zinc de la liqueur acidifiée : on a de l'acide amidoacétique et de l'alcool.

Le gaz chlorhydrique sec ou le brome donnent à 100 degrés un éther polymère de l'éther éthylcyanoformique.

L'*éther isobutylique* bout à 146 degrés.

L'*éther allylique* bout à 135 degrés. L'acide chlorhydrique en excès le décompose en oxamide et chlorure d'allyle (Wagner, Tollens, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. V, p. 1045).

ACIDE PARACYANOFORMIQUE

Éq... $(C^2H.C^2AzO^4)^x$.

At... $(CAz.CO^2H)^x = \left(C \begin{matrix} \diagup C \equiv Az \\ OOH \end{matrix}\right)^x$.

Cet acide est séparé de son sel de potassium par addition d'acide chlorhydrique. C'est une poudre cristalline facilement décomposable, fusible avec décomposition au-dessus de 250 degrés. Les éthers ont été bien étudiés, spécialement l'éther éthylique.

ÉTHER ÉTHYLPARACYANOFORMIQUE.

Éq... $(C^2(C^4H^5).C^2Az.O^4)^x$.

At... $(C.C^2H^5.CAz.O^2)^x = \left(C \begin{matrix} \diagup C \equiv Az \\ OOC^2H^5 \end{matrix}\right)^x$.

L'éther éthylparacyanoformique se forme quand on maintient plusieurs heures à 100 degrés l'éther éthylcyanoformique en tube scellé, après l'avoir saturé de gaz chlorhydrique bien sec (Weddige, *Jour. für prakt. Chem.* [2], t. X, p. 208).

Il cristallise dans l'alcool en prismes à 5 pans, fusibles à 165 degrés, non distillables sans décomposition, insolubles ou peu solubles dans les dissolvants ordinaires froids ou chauds. Il présente des réactions analogues à celles constatées pour les autres éthers cyanoformiques. Chauffé avec le perchlorure de phosphore, il donne du trichloracétonitrile. Avec la solution de potasse à froid, il donne un sel de potasse de l'acide paracyanoformique.

Sel de potasse ($C^2K.C^2Az.O^4)^x$. — Longues aiguilles, se décomposant dans l'eau bouillante.

La plupart des sels métalliques déterminent un précipité dans sa dissolution.

Sel d'argent. — Précipité jaune, soluble dans l'ammoniaque.

L'acide azotique le reprécipite de sa solution ammoniacale.

Ce sel d'argent donne avec l'iodure de méthyle un éther méthylique.

L'*éther méthylique* se forme également avec le gaz chlorhydrique et l'éther méthylcyanoformique.

Il est en petits cristaux allongés, fusibles à 154 degrés.

L'*éther isobutylique* fond à 158 degrés (Weddige, *loc. cit.*).

ACIDE CYANACÉTIQUE

Éq... $C^6H^3AzO^4 = C^4H^3(C^2Az)O^4$.

At... $C^3H^3AzO^2 = CH^2 \langle {CAz \atop COOH}$.

Syn. — A été qualifié parfois d'*acétate de cyanogène;* mais cette qualification est impropre (voy. *Acétate de cyanogène*, p. 345).

Formation. — Par action de l'éther chloracétique sur le cyanure de potassium, on forme du chlorure de potassium et de l'éther cyanacétique (Kolbe, Müller).

Préparation. — 1° Chauffez longtemps 250 grammes de l'éther avec 300 grammes de cyanure de potassium en dissolution dans 1200 grammes d'eau; cessez de chauffer quand toute odeur cyanhydrique a disparu. Neutralisez alors, concentrez au bain-marie, saturez avec de l'acide sulfurique et agitez avec de l'éther. L'acide impur est dissous dans l'eau, traité par le carbonate de plomb; la liqueur filtrée est traitée par l'acide sulfhydrique, puis concentrée en l'abandonnant dans le vide (*Ann. der Chem. und Phar.*, t. CXLIII, p. 201; *Bull. chim.*, t. IX, p. 473).

2° On le prépare plus commodément en chauffant du chloracétate de soude pendant quelques instants avec du cyanure de potassium en solution aqueuse; la liqueur, préalablement acidifiée, est agitée avec de l'éther, la solution éthérée est concentrée, et le résidu abandonné dans le vide (Tcherniak).

Propriétés. — L'acide ainsi préparé est cristallisable, fond à 80 degrés et se décompose à 165 degrés en acide carbonique et acétonitrile. L'ensemble des réactions le rapproche de l'acide cyanoformique (Van t'Hoff, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. VII, p. 1383, 1571; *Bull. chim.*, t. XXII, p. 486; G. Wheeler, *Zeit. für Chem.*, 1867, p. 69).

Il ne se comporte pas comme les cyanures alcooliques; car par l'hydrogène naissant, au lieu de fournir de l'acide α-amidopropionique, il se dédouble en acide acétique, acide formique et ammoniaque (G. Wheeler, *Zeit. für Chem.*, 1867, p. 69; *Bull. chim.*, t. VIII, p. 117).

Avec le perchlorure de phosphore il donne de l'oxychlorure de phosphore et du chlorure de cyanacétyle (Müller).

Par l'électrolyse de son sel de potasse on a du dicyanure d'éthylène, du gaz carbonique et de l'hydrogène :

$$2(C^4H^3.C^2Az.O^4) + H^2O^2 = C^4H^4(C^2Az)^2 + 2C^2O^4 + H^2 + H^2O^2$$

(Moore, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. IV, 519; *Bull. chim.*, t. XVI, p. 105).

CYANACÉTATES.

Les sels sont ordinairement solubles dans l'eau. Ceux d'argent et de mercure sont insolubles.

Le *sel de potasse*, $C^4H^2K(C^2Az)O^4$, est avide d'eau.

Le *sel de baryum*, anhydre à 100 degrés, cristallise difficilement et assez mal.

Le *sel de zinc*, $C^4H^2Zn(C^2Az)O^4 + H^2O^2$ après dessiccation en présence d'acide sulfurique, est en cristaux mal formés.

Le *sel de manganèse*,

$$\text{Éq...}\ C^4H^2Mn(C^2Az)O^4 + 2H^2O^2,$$
$$\text{At...}\ (C^2H^2(CAz)O^2)^2Mn + 4H^2O,$$

est en beaux cristaux renfermant 2 molécules d'eau de cristallisation pour la formule en équivalents. Il perd cette eau à 100 degrés (Engel, *Bull. chim.*, t. XLIV, p. 425).

Le *sel de plomb*, qui présente même hydratation, est en cristaux très longs.

Le *sel mercurique combiné à l'oxyde mercurique*,

$$\text{Éq...}\ C^4H^2Hg(C^2Az)O^4.2HgO,$$

est une poudre amorphe qui se forme quand on précipite le sel ammoniacal par le nitrate mercurique.

Le *sel d'argent* est jaune ; c'est un précipité facilement décomposable.

Le *sel de cuivre* est anhydre, en petits cristaux verts, peu solubles dans l'eau.

L'*éther éthylique* fond à 207 degrés (Hoff).

Le *chlorure acide* $C^4H^2(C^2Az)O^2.Cl$ se forme par action du perchlorure de phosphore sur l'acide (Mulder).

Le *bromure acide* a été obtenu par Hübner (*Ann. der Chem. u. Phar.*, t. CXXXI, p. 66) ; il est en aiguilles difficilement solubles dans l'éther ou le chloroforme. L'eau le décompose en acides bromhydrique et cyanacétique.

L'acide *cyanacétique bromé* $C^4HBr(C^2Az)O^4$ est un liquide obtenu avec le cyanure de potassium et l'acide dibromacétique; avec les alcalis, à l'ébullition, il donne de l'acide tartronique (Petriew).

Acétate de cyanogène.

Éq... $C^4H^3O^2.C^2AzO^2$.
At... $C^2H^3O.CAzO$.

Ce produit, qui présente la formule de l'acide cyanacétique, a été obtenu en faisant réagir le chlorure acétique et le cyanate d'argent sec. La quantité de chlorure acétique sur laquelle on doit opérer, soit 100 à 150 grammes, est versée dans un matras à long col qu'on a soin de refroidir. On ajoute peu à peu, par petites portions, une dose équivalente de cyanate d'argent. Si le refroidissement a été suffisant, la réaction se fait simplement, une bouillie se produit; le matras étant sorti du mélange réfrigérant, la réaction commence; on la modère en plongeant le ballon dans la glace.

Elle continue sans dégagement gazeux, en donnant une masse sèche pulvérulente, très odorante. Cette masse, chauffée au bain-marie à 90 degrés, ne dégage aucun produit volatil; au-dessus de 100 degrés un dégagement régulier d'acide carbonique est constaté. Un produit liquide, incolore, doué d'une odeur forte et piquante, distille. Puis, il passe une huile épaisse qui cristallise par le refroidissement. Le premier liquide rectifié passe partiellement de 80 à 85 degrés, et se comporte comme un mélange d'acétonitrile et d'acétate de cyanogène. Ce produit est décomposé instantanément par l'eau, avec abondant dégagement d'acide carbonique. Le produit résultant de cette décomposition donne de l'acétonitrile et laisse une dissolution d'acétamide.

M. Schützenberger interprète ces faits comme il suit (*Traité de chimie générale*, t. IV, p. 481):

1° Par double décomposition entre le cyanate d'argent et le chlorure acétique on obtient du cyanate d'acétyle, at. $CAzO.C^2H^3O$, ou plutôt un polymère fixe; voilà pourquoi la masse sèche ne dégage de produits volatils qu'à 100 degrés ou au-dessus de 100 degrés.

2° A température plus élevée que 100 degrés, ce polymère se transforme en cyanate d'acétyle simple, dont une fraction donne du cyanure de méthyle, ou acétonitrile, et du gaz carbonique :

$$At... \; CAzO.CO.CH^3 = CO^2 + CAz.CH^3.$$

3° L'eau agissant sur le cyanate d'acétyle donne :

$$Éq... \; C^2AzO^2.C^4H^3O^2 = C^2O^4 + C^4H^3O^2.AzH^2.$$

Cet ensemble de réactions a fait considérer l'acétate de cyanogène comme un isocyanate, soit en atomes :

$$Az \begin{cases} CO \\ C^2H^3O. \end{cases}$$

Le dernier composé cristallisable qui passe à la distillation paraît être un mélange d'acétamide et de diacétamide. En réalité, dans la réaction entre le cya-

nate d'argent et le chlorure acétique il se forme plusieurs produits. L'acétate de cyanogène n'est pas obtenu plus régulièrement par double décomposition entre l'iodure de cyanogène et l'acétate d'argent. La réaction s'effectue dans ces dernières conditions, mais il est impossible, même dans ce cas, de retirer un produit défini.

ACÉTYL-CYANACÉTATE DE MÉTHYLE

Éq... $C^4.C^2H^3.C^2Az.O^4.C^4H^4O^2 = C^{12}H^7AzO^6$.

At... $CH^3 - CO - CH\begin{cases}CAz \\ COOCH^3\end{cases}$.

Si dans l'acide cyanacétique on suppose H remplacé par C^2H^3, on a l'éther méthylique; si un autre H est remplacé par l'acétyle, on a l'acétyl-cyanacétate de méthyle.

Préparation. — On fait dissoudre 22 grammes de sodium dans 250 grammes environ d'alcool méthylique anhydre; on ajoute à cette dissolution 116 grammes, soit 1 molécule, d'acétylacétate de méthyle et l'on fait passer dans le mélange un courant de chlorure de cyanogène. A mesure que la saturation se produit, le liquide se trouble, s'épaissit et, quand l'opération est terminée, le produit a l'aspect d'une masse gommeuse blanche. On le traite par l'eau distillée jusqu'à dissolution complète, et la liqueur est additionnée d'un excès d'acide sulfurique dilué.

Au bout de quelque temps, il se prend en une masse cristalline blanche qu'on jette sur le filtre et qu'on essore. Le liquide filtré est épuisé par l'éther qui lui enlève une certaine quantité d'éther cyané resté en dissolution (Haller et Held, *Bull. chim.*, t. XLIX, p. 243).

On le prépare encore comme il est dit *Bull. chim.*, t. XLIX, p. 245 (Haller et Held).

Propriétés. — Les cristaux obtenus, soumis à une nouvelle cristallisation dans l'éther, sont de longues aiguilles soyeuses, fusibles à 46°,5, se solidifiant à 43 degrés, très solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Cet éther cyané donne des combinaisons salines; son homologue supérieur, l'éther éthylé, se conduit de même.

Les combinaisons salines s'obtiennent en saturant directement l'éther cyané, en solution alcoolique, par un carbonate alcalin ou alcalino-terreux; ou encore, par double décomposition avec un sel barytique.

Le *composé sodique* est :

Éq... $C^{12}H^6NaAzO^6$.
At... $C^6H^6NaAzO^3$.

Houppes soyeuses, blanches et anhydres.

Le *composé calcique* est :

Éq... $C^{12}H^6CaAzO^6 + 3H^2O^2$.
At... $(C^6H^6AzO^3)^2Ca + 6H^2O$.

Beaux cristaux transparents, volumineux, très efflorescents (H. et H.).

ACIDE ISOCYANACÉTIQUE

Éq... $C^6H^3AzO^4$.
At... $C^3H^3AzO^2 = C \equiv Az - CH^2.COOH$.

Cet acide isomère des précédents existe dans le venin du crapaud (G. Calmells, *Bull. de la Soc. chim.*, t. XLII, p. 266).

En étudiant le poison du crapaud, Calmels y trouva un peu de méthylcarbylamine,

At... $C = Az - CH^3$,

et un acide isocyanacétique ou méthylcarbylamine-carbonique :

At... $C = Az - CH^2.COOH$.

Le venin du triton crêté renferme une pseudo-lécithine, qui se dédouble très facilement en dioléine et en un acide éthylcarbylamine-carbonique, ou acide α-isocyanopropionique, at. $CH^3 - CH(CAz).COOH$, lequel se dédouble en acide formique et alanine. D'autres venins paraissent contenir des acides homologues supérieurs.

Revenons à l'acide isocyanacétique.

Origine. — Elle vient d'être indiquée ci-dessus.

Préparation. — On forme cet acide en traitant l'acide monobromacétique par le cyanure d'argent, conformément à la méthode de M. A. Gautier. On l'obtient encore par la méthode de Hofmann, c'est-à-dire en traitant le glycocolle par le chloroforme et la potasse, ce qui revient à fixer sur le chloroforme les éléments de l'acide formique avec élimination d'eau.

Propriétés. — Acide possédant une odeur spéciale, vireuse, et un goût âcre et nauséabond, se volatilisant peu à peu dans le vide; corps peu stable, car à l'air il se liquéfie et se transforme en glycocolle et acide formique :

At... $C = Az - CH^2.CO^2H + 2H^2O = CO^2H^2 + AzH^2.CH^2.CO^2H$.

Les solutions des sels possèdent cette même propriété. Le sel de potassium sec dégage par la chaleur de la méthylcarbylamine.

Cet acide présente des propriétés toxiques très marquées (voy. Calmels, *Compt. rend.*, 1884, t. XCVIII, p. 536).

ACIDE CYANOPROPIONIQUE

Éq... $C^8H^5AzO^4 = C^6H^5(C^2Az)O^4$.
At... $C^4H^5AzO^2 = C^2H^4(CAz)COOH$.

Cet acide cristallisant avec de l'eau, on l'a représenté aussi par :

Éq... $C^8H^5AzO^4 + 3HO$.
At .. $(C^4H^5AzO^2)^2 + 3H^2O$.

Il se forme quand on oxyde de la laine par le permanganate de potasse en solution alcaline à 140 degrés; il est anhydre. Les sels sont amorphes.

Préparation. — On chauffe 100 grammes de laine, 300 grammes de potasse et 1 litre d'eau au bain-marie; on amène le volume total à occuper environ 1000 centimètres cubes, puis peu à peu on ajoute du permanganate de potasse jusqu'à 400 grammes. On filtre, on neutralise la liqueur filtrée au moyen de l'acide sulfurique; par une évaporation suffisante; du sulfate potassique se sépare; par filtration on se débarrasse de ce sel, puis on ajoute un peu d'alcool et l'on filtre de nouveau. On évapore alors à consistance sirupeuse : on ajoute 20 grammes d'acide sulfurique additionné d'un égal volume d'eau, puis 500 centimètres cubes d'alcool à 84-85 degrés centésimaux.

On sature alors la solution, qui contient l'acide en liberté, par une solution de baryte faible; on évapore à sec, on reprend le résidu par l'eau, et l'on précipite ce sel de baryum par addition à la liqueur d'un égal volume d'alcool à 84 degrés centésimaux. Du sel de baryte on retire facilement l'acide à l'état de pureté.

Propriétés. — L'acide cyanopropionique est un corps amorphe, jaune, renfermant de l'eau. Chauffé à 100 degrés; il blanchit, à 140 degrés il a perdu toute son eau; au-dessus de 140 degrés il se décompose. Il présente une réaction acide très marquée. Cet acide est facilement soluble dans l'eau et dans l'alcool. Une solution de permanganate de potasse l'attaque à la longue.

Chauffé avec un alcali caustique, au rouge, il donne de l'acide oxalique ou ses produits de décomposition et de l'éthylamine. Les sels qu'il donne sont généralement insolubles dans l'alcool.

Sel de potasse. — Il renferme 5 molécules d'eau, et ne perd la dernière qu'à partir de 190 degrés.

Sel de baryte. — Il renferme à 100 degrés, pour la formule en équivalents, 3 équivalents, pour la formule en atomes, 3 molécules d'eau. Ce sel est très soluble dans l'eau, et perd, de 160 à 170 degrés, 1 molécule d'eau (pour la form. atom.). C'est une poudre incolore, soluble dans 100 parties d'alcool à 40 degrés centésimaux.

Par action sur ce sel de l'hydrate de baryte en présence d'alcool à 84 degrés, on a un composé présentant à 115 degrés même formule que le sel lui-même, plus éq. 2 (BaOHO), soit en prenant la formule en atomes :

$$(C^4H^4AzO^2)^2Ba + 3\,H^2O \text{ devient } (C^4H^4AzO^2)^2Ba + Ba(OH)^2 + 3\,H^2O.$$

Sel de magnésie. — Sel à 3 équivalents d'eau, ou à 3 molécules, pour la formule atomique.

Sel de chaux. — Il renferme, à 100 degrés, une molécule d'eau, ou 2 pour la formule atomique. L'eau le dissout très facilement ; l'addition à la solution d'un égal volume d'alcool à 85 degrés en détermine la précipitation.

Sel de plomb. — C'est un précipité blanc, qui à 100 degrés contient pour la formule en équivalents 1 équivalent d'eau. La formule atomique est :

$$(C^4H^4AzO^2)^2Pb + H^2O.$$

Sel d'argent. — Précipité blanc, renfermant encore à 100 degrés un quart de molécule, soit un demi-équivalent d'eau.

Sel basique d'argent:

$$\text{Éq...}\ 2\,(C^8H^4AgAzO^4) + AgO.HO + H^2O^2.$$

Ce sel, qui à 100 degrés renferme une molécule d'eau, se forme quand on précipite une solution du sel basique de baryte par l'azotate d'argent.

Un acide présentant la formule de l'acide cyanopropionique, 4 H y étant remplacés par 4 Cl, se forme par action du gaz ammoniac sur l'éther perchlorosuccinique. Cet acide est en prismes à 4 pans, fusibles à 200 degrés. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Le sel ammoniacal de cet acide se décompose à 100 degrés en gaz carbonique et chlorure d'ammonium.

Ce sel donne également un amide, soit en donnant au sel ammoniacal la formule de constitution suivante, laquelle n'est point établie :

$$\text{Éq...}\ C^4Cl^4(C^2Az)C^2O^4H.AzH^3 - H^2O^2 = C^4Cl^4(C^2Az)C^2O^2.AzH^2.$$

Cet amide est cristallisable et fond à 86-87 degrés (Malaguti, *Ann. de chim. et de phys.* [3], t. XVI, p. 72).

ACIDE α-ISOCYANOPROPIONIQUE

Voyez son origine et ses propriétés : *Acide isocyanacétique*, p. 347.
Cet acide est toxique.

ACIDE CYANOBUTYRIQUE

Éq... $C^{10}H^7AzO^4 = C^8H^7(C^2Az)O^4$.
At... $C^5H^7AzO^2 = CH^3.CH^2.CH(CAz)COOH$.

L'éther éthylique de l'acide normal α-cyanobutyrique se forme en faisant réagir à 130 degrés l'éther α-monobutyrique, de l'alcool et du cyanure de mercure et de potassium (Markownikow).

C'est un liquide dont le poids spécifique est 1,009 à zéro, et qui bout à 208°,4-209°,4.

A 100 degrés l'acide chlorhydrique le décompose en chlorure d'ammonium, éther chlorhydrique et acide isopyrotartrique.

Werigo et Eghis ont indiqué (*Jour. der chem. russi. Gesell.*, t. VII, p. 143) les conditions de formation d'un acide bromocyanobutyrique :

Éq... $C^{10}H^6BrAzO^4$.
At... $CH^3.CH^2.CBr(CAz)COOH$.

II

ACIDES CYANÉS DES ACIDES.

Éq... $C^{2n}H^{2n-2}O^4$.
At... $C^nH^{2n-2}O^2$.

ACIDE CYANOCROTONIQUE

Éq... $C^{10}H^5AzO^4 = C^8H^5(C^2Az)O^4$.
At... $C^4H^5(CAz)O^2 = CH^3.C(CAz) = CH.COOH$.

A 2 molécules de cyanure de potassium dissoutes dans le moins d'eau possible on ajoute 1 molécule d'acide α-chlorocrotonique et assez d'alcool pour dissoudre le tout. Au bout de vingt-quatre heures, on sépare le chlorure de potassium; la liqueur filtrée laisse par évaporation le cyanocrotonate de potasse (Claus).

Si l'on veut mettre l'acide en liberté, il se décompose. L'acide est monobasique.

Le *sel de potassium*, qui s'est formé, comme on vient de le dire, est en petits cristaux solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel d'argent*, obtenu par le sel de potassium et l'azotate d'argent, est un précipité floconneux, facilement altérable (Claus, *Ann. der Chem. u. Phar.*, t. CXCI, p. 69).

L'acide

At... $CH^3.C(CAz):CH.COOH$,

donne son éther :

At... $CH^3.C(CAz):CH.COO.C^2H^5$,

quand on laisse en contact pendant plusieurs semaines de l'éther éthyl-acétacétique, du chlorhydrate de formamidine, et une demi-molécule de carbonate de soude en solution à 10 pour 100 (Pinner).

Cet éther cristallise en longues aiguilles, larges et soyeuses, fusibles à 70-71 degrés, solubles dans l'alcool et l'éther.

III

ACIDES CYANÉS DES ACIDES.

Éq... $C^{2n}H^{2n-2}O^6$.
At... $C^nH^{2n-2}O^6$

ÉTHERS DE CES ACIDES.

ÉTHER MÉTHYL-CYANO-ACÉTOACÉTIQUE

Cet éther se rattache à l'acide cyanacétique.

ÉTHER ÉTHYL-CYANO-ACÉTOACÉTIQUE

Éq... $C^{14}H^9AzO^6$.
At... $C^7H^9AzO^3 = CH^3.CO.CH(CAz).COOC^2H^5$.

On obtient cet éther en faisant agir le chlorure de cyanogène sur une solution d'éther sodium-éthylacétacétique dans l'alcool absolu. On ajoute égal volume d'eau, on neutralise avec du carbonate de soude et l'on agite avec de l'éther ordinaire. On sépare cet éther, on reprend de nouveau par le même dissolvant et les solutions éthérées sont évaporées dans le vide.

Propriétés. — C'est une masse cristalline, fusible à 26 degrés; restant en surfusion, car il est difficile de déterminer après fusion la formation de cristaux. Le poids spécifique du liquide en surfusion, déterminé à 19 degrés, a été trouvé égal à 1,102.

Cet éther est un composé nettement acide, et se décomposant sous l'influence des dissolutions alcalines à l'ébullition, conformément aux réactions générales, en restituant les éléments de sa formation et entre autres de l'acide acétique.

Le *sel de soude* résulte du remplacement d'un seul H par le sodium. Il cristallise en longues aiguilles, très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel de chaux* cristallise en prismes monocliniques renfermant 1 molécule d'eau, ou en atomes, il répond à la formule :

$$(C^7H^8AzO^3)^2Ca + 2H^2O.$$

Ce sel, peu soluble dans l'eau froide, est très soluble dans l'alcool (Haller, Held).

ÉTHER ÉTHYL-CYANOMÉTHYLACÉTOACÉTIQUE

Éq.. $C^{16}H^{11}AzO^6$.
At... $C^8H^{11}AzO^3 = CH^3.CO.C.CH^3.CAz.COOC^2H^5$.

Formation. — On fait réagir le chlorure de cyanogène, l'alcoolate de sodium et l'éther méthylacétique (Held, *Bull. chim.*, t. XLI, p. 331).

Propriétés. — Liquide bouillant à 90-95 degrés, sous la pression de 15 à 20 millimètres.

Poids spécifique : 0,996 à 20 degrés.

A l'ébullition, les solutions alcalines le transforment en acide carbonique, ammoniaque, acide acétique, acide propionique et alcool. La formation d'acide propionique permet de lui assigner la formule de constitution suivante, d'après M. Held :

$$\text{At...}\quad CH^3.CO.C \begin{cases} CAz \\ COOC^2H^5 \\ CH^3. \end{cases}$$

ÉTHER ÉTHYL-CYANOÉTHYLACÉTOACÉTIQUE.

Éq... $C^{18}H^{13}AzO^6$.
At... $C^9H^{13}AzO^3 = CH^3.CO.C.C^2H^5.CAz.COOC^2H^5$.

Formation. — Même mode de formation que le composé précédent en partant de l'éther éthylacétoacétique (Held, *Bull. chim.*, t. XLI, p. 330).

Propriétés. — Liquide bouillant à 105-110 degrés, sous la pression de 15 à 20 millimètres.

Poids spécifique : 0,976 à 20 degrés.

Par décomposition, sous l'influence de la potasse bouillante, cet éther donne les mêmes produits que l'éther méthylé, mais de l'acide butyrique se forme au lieu d'acide propionique.

La formule représentant les conditions de formation de cet éther, et sa constitution est donc :

$$\text{At...}\ CH^3.CO.CNa\left\langle\begin{matrix}C^2H^5\\ COOC^2H^5\end{matrix}\right. + CAzCl = NaCl + CH^3-CO.C\left\langle\begin{matrix}C^2H^5\\ COOC^2H^5\\ CAz.\end{matrix}\right.$$

IV

ACIDES CYANÉS DES ACIDES.

Éq... $C^{2n}H^{2n-2}O^8$.
At... $C^nH^{2n-2}O^4$.

ACIDE CYANOMALONIQUE

Éq... $C^8H^3AzO^8$.
At... $C^4H^3AzO^4$.

ÉTHER DIÉTHYLIQUE

Éq... $C^{16}H^{11}AzO^8$.
At... $C^8H^{11}AzO^4 = CH(CAz)(COO.C^2H^5)^2$.

Formation. — On fait réagir le chlorure de cyanogène sur une solution alcoolique d'éther diéthyl-sodium-malonique (Haller).

Propriétés. — C'est un liquide, bouillant à 120-130 degrés, sous la pression de 25 millimètres, peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther et les alcalis.

Il présente une réaction très acide, et par décomposition, en présence de la solution de potasse bouillante, il donne de l'ammoniaque, de l'acide carbonique et de l'acide malonique.

Il présente les propriétés d'un acide monobasique.

Le *sel de soude* est en mamelons cristallins, très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel de chaux :*

Éq... $(C^{16}H^{10}AzO^8)^2Ca^2 + 2\,{}^1/_2\,H^2O^2$,
At... $(C^8H^{10}AzO^4)^2Ca + 2\,{}^1/_2\,H^2O$,

est en prismes tricliniques, plus solubles dans l'alcool que dans l'eau.

Le *sel de plomb*,

At... $(C^8H^{10}AzO^4)^2Pb + H^2O$,

est en aiguilles solubles dans l'alcool; ces cristaux fondent à 87-88 degrés.

V

COMPOSÉS RENFERMANT C^2Az, ET POUVANT ÊTRE CONSIDÉRÉS COMME DES NITRILES DE DIFFÉRENTS ACIDES

CHLORO-DIÉTHOXYL-ACÉTONITRILE

Éq... $C^{12}H^{10}ClAzO^4$.
At... $C^6H^{10}ClAzO^2 = (C^2H^5O)^2.CCl.CAz$.

Ce nitrile complexe est obtenu quand on chauffe, en tube scellé, à 110 degrés, le dichloréthoxylacétonitrile, en atomes $C^2H^5O.CCl^2.CAz$, avec 1 molécule d'éthylate de sodium (Bauer, *Ann. der Chem. u. Phar.*, t. CCXXIX, p. 176).
C'est un liquide, bouillant à 159°,5-161°,5.

CHLORO-DIPROPIOXYL-ACÉTONITRILE

Éq... $C^{16}H^{14}ClAzO^4$.
At... $C^8H^{14}ClAzO^2 = (C^3H^7O)^2.CCl.CAz$.

Même mode de préparation que le composé indiqué ci-dessus (Bauer, *loc. cit.*, p. 178).
C'est un liquide, bouillant à 199-202 degrés.

TRIÉTHOXYL-ACÉTONITRILE

Éq... $C^{16}H^{15}AzO^6$.
At... $C^8H^{15}AzO^3 = (C^2H^5O)^3.C.CAz$.

Ce nitrile peut être rattaché aux acides dont la formule générale serait :

Éq... $C^{2n}H^{2n}O^{10}$.
At... $C^nH^{2n}O^5$.

Pour l'obtenir on chauffe, en tube à 100 degrés, du chlorodiéthoxylacétonitrile et de l'éthylate de sodium (Bauer, *Ann. der Chem. u. Phar.*, t. CCXXIX, p. 178).
Liquide à odeur éthérée, bouillant à 159°-161°,5, d'un poids spécifique égal à 1,003 à 15°,5.
Il est peu soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'éther, l'alcool, et les carbures.
Il se polymérise sous l'influence du temps.

TRIPROPIOXYL-ACÉTONITRILE

Éq... $C^{22}H^{21}AzO^{6}$.
At... $(C^{3}H^{7}O)^{3}.C.CAz$.

Même mode de préparation que le nitrile précédent.
C'est un liquide, bouillant à 216-219 degrés.

ACIDES POUVANT ÊTRE CONSIDÉRÉS COMME LES NITRILES D'ACIDES

Éq... $C^{2n}H^{2n-4}O^{10}$.
At... $C^{n}H^{2n-4}O^{5}$.

Si l'on suppose de l'acide malonique $C^{6}H^{4}O^{8}$, on conçoit que par la déshydratation de son sel monoammoniacal, on aura :

$$C^{6}H^{4}O^{8}.AzH^{3} - 2H^{2}O^{2} = C^{6}H^{3}AzO^{4}.$$

Si l'on suppose, de plus, dans $C^{6}H^{3}AzO^{4}$, un H remplacé par l'acétyle on aura :

$$C^{6}H^{2}.C^{4}H^{3}O^{2}Az.O^{4} = C^{10}H^{5}AzO^{6}.$$

$C^{10}H^{5}AzO^{6}$ est la formule de l'acide cyanacéto-acétique. Ceci permet de considérer cet acide comme le demi-nitrile de l'acide acétylmalonique.

En atomes, on écrirait.............	$C^{5}H^{5}AzO^{3} = CH^{3}.CO.CH(CAz)COOH$.
Ce même acide méthylé serait........	$CH^{3}.CO.C.CH^{3}.CAz.COOH$.
— éthylé..............	$CH^{3}.CO.C.C^{2}H^{5}.CAz.COOH$.

II

ACIDES SULFOCYANÉS.

Dans les acides de la série grasse un H peut être remplacé par le groupement :

Éq... $C^{2}AzS^{2}$.
At... $CAzS$.

Mais on peut avoir :

At... $CAzS = C{=}Az{-}S'$ ou $CAzS = (C{=}S){=}Az'$ soit $S{=}C{=}Az'$.

$C{=}Az{-}S'$ donnera les acides que nous qualifions d'acides sulfocyanés.

$S=C=Az'$ ou simplement $CS=Az'$ donnera des essences de moutarde acides.

At... $CAzS.C^2H^3O^2$ est l'acide sulfocyanacétique.

$CS:Az.C^2H^3O^2$ est l'essence de moutarde acétique ou l'acide sénévolacétique.

ACIDE SULFOCYANOFORMIQUE

Éq... $C^2H(C^2AzS^2)O^4$.
At... $CH(CAzS)O^2 = CAz.S.COOH$.

On a l'*alcoolate de l'éther éthylique* de cet acide en faisant réagir quantités équivalentes de sulfocyanate d'ammonium et d'éther éthylchloroformique en présence d'alcool absolu. Du chlorure d'ammonium prend naissance, il est séparé par filtration; la liqueur filtrée est précipitée par l'eau, et l'on fait cristalliser le précipité dans l'alcool (Delitsch, Henry).

Cristaux prismatiques, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, fusibles à 43-44 degrés, non volatils sans décomposition.

A la distillation ils donnent du sulfure d'éthyle.

Cet éther présente une réaction nettement acide : en présence de potasse alcoolique, en solution étendue, un équivalent de potassium remplace un équivalent d'hydrogène et le sel formé :

$$\text{Éq...}\ C^{12}H^{10}KAzS^2O^6,$$

précipite en lamelles cristallines microscopiques. Ce sel est soluble dans l'eau; et par addition d'un acide à sa solution aqueuse on précipite l'alcoolate de l'éther-éthylsulfocyanoformique, soit le composé :

$$\text{Éq...}\ C^{12}H^{11}AzS^2O^6 \text{ ou } C^2.C^4H^5.C^2AzS^2.O^4 + C^4H^6O^2 = C^{12}H^{11}AzS^2O^6.$$

La solution concentrée de potasse transforme ce corps en sulfocyanate de potassium, carbonate de potasse et alcool.

ACIDE SULFOCYANACÉTIQUE

Éq... $C^6H^3AzS^2O^4$.
At... $CAzS.CH^2.COOH$.

Formation. — On obtient les sels de cet acide en faisant réagir un chloracétate et du sulfocyanate de potassium (Claësson).

Des sels on retire l'acide libre en ajoutant de l'acide sulfurique étendu et en agitant ce liquide bien froid avec de l'éther.

On a considéré aussi le produit de la saponification de l'éther éthylsulfocyanacétique par l'acide chlorhydrique concentré et bouillant comme de l'acide sulfocyanacétique (Heintz); mais cet acide serait de l'essence de moutarde

acétique, c'est-à-dire que l'acide de Heintz ainsi obtenu est identique avec l'acide de Volhard.

Les éthers de Heintz sont bien les éthers de l'acide sulfocyanacétique vrai, soit un éther :

$$\text{At}\ldots\ C \equiv Az-S-CH^2COOR,$$

mais l'acide retiré de ces éthers est l'acide de Volhard.

La transformation de cet acide en son isomère s'effectuerait comme il suit :

L'acide sulfocyanacétique libre fixe facilement 1 molécule d'eau, en donnant un acide carbamine-thioglycollique :

$$\text{At}\ldots\ OC\begin{cases} S.CH^2.COOH \\ AzH^2. \end{cases}$$

Cette réaction se produirait dans la préparation suivant la méthode de Heintz; puis, l'acide carbamine-thioglycollique une fois formé, l'excès d'acide chlorhydrique concentré et bouillant lui enlèverait une molécule d'eau; d'où le corps

$$\text{At}\ldots\ OC\begin{cases} S.CH^2.CO, \\ AzH \diagup \end{cases}$$

qui est l'acide de Volhard, acide isosulfocyanacétique ou acide sénèvolacétique. Remarquons qu'il est représenté aussi parfois par la formule :

$$\text{At}\ldots\ (C=S)=Az.CH^2.COOH,$$

formule sur laquelle on peut conserver des doutes.

Les conditions de formation de l'acide sulfocyanacétique étant précisées, indiquons la préparation.

Préparation. — On a le sel de soude par action du sulfocyanate de potassium sur le monochloracétate de soude en solution aqueuse et froide (Claësson, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, 1877, t. X, p. 1346).

La solution se prend bientôt en une masse presque solide, qui est essorée et épuisée par l'alcool bouillant; par refroidissement la solution alcoolique dépose le sulfocyanacétate de soude.

Pour isoler l'acide, une solution bien froide du sel de soude est additionnée d'un excès d'acide sulfurique dilué et épuisée immédiatement par l'éther. L'éther est séché sur du chlorure de calcium et évaporé à froid. Le produit de l'évaporation est repris par l'éther absolu qui par concentration abandonne l'acide pur.

Propriétés. — C'est un liquide huileux, épais, incolore, inodore et incristallisable. La chaleur le convertit en un polymère solide, acide sulfocyanuracétique. Il attire l'humidité et donne par fixation de 1 molécule d'eau de l'acide carbamine-thioglycollique. Si la quantité d'eau est moindre, il en résulte un mélange d'acide sulfocyanacétique et d'acide carbamine-thioglycollique qui a été

désigné par Claësson (*Ber. der deut. chem. Gesell.*, 1881, p. 731) sous le nom d'*acide carbo-imido-carbamine-dithioglycollique* :

$$\text{At...}\ C \begin{cases} {=}AzH \\ {-}S.CH^2.COOH \\ {-}AzH.CO.S.CH^2.COOH. \end{cases}$$

Les sulfocyanacétates alcalins en solutions aqueuses se transforment en thioglycolates par simple addition des sels d'argent, de mercure et de cuivre :

$$\text{At...}\ CAz.S.C^2H^2,CO^2Na + 2AzO^3Ag + 2H^2O$$
$$= AzO^3Na + CO^2 + AzH^3 + AzO^3H + \begin{matrix} CH^2.S.Ag \\ | \\ COOAg. \end{matrix}$$

Les sels de cuivre donnent une réaction caractéristique; on a au bout de quelques instants un précipité noir de thioglycolate d'oxydule de cuivre.

SULFOCYANACÉTATES.

L'acide sulfocyanacétique est monobasique.

Sel de sodium. — Il cristallise avec 1 molécule d'eau, en prismes solubles dans l'alcool. Ces cristaux perdent leur eau à 100 degrés.

Sel de potassium. — Même formule; un peu plus soluble dans l'eau que le sel de sodium. Il cristallise en grandes lamelles orthorhombiques.

Sel de baryum :

$$\text{Éq...}\ C^6H^2BaAzS^2O^4.$$
$$\text{At...}\ (C^3H^2AzSO^2)^2Ba.$$

A basse température, des cristaux lamellaires se forment, renfermant pour la formule en équivalents $2H^2O^2$, pour la formule en atomes $4H^2O$. A température un peu élevée, on a des prismes hexagonaux contenant, formule en équivalents HO, formule en atomes H^2O.

Sel de calcium. — Tables cristallines renfermant, formule en éq. H^2O^2, formule en at. $2H^2O$.

Sel de manganèse.— Lamelles cristallines renfermant, formule en éq. H^2O^2, formule en at. $2H^2O$.

ÉTHERS SULFOCYANACÉTIQUES

ÉTHER ÉTHYLIQUE.

Éq... $C^{10}H^7AzS^2O^4$.
At... $C^5H^7AzSO^2 = C^3H^2AzSO^2.C^2H^5$.

On connaît les conditions de sa formation, conditions indiquées à propos de l'acide. Ajoutons qu'on doit maintenir la chaleur de l'ébullition sur le mélange en réaction pendant environ douze heures. On distille l'alcool, le résidu est repris par l'éther, et la solution éthérée évaporée. Le produit laissé après cette évaporation est distillé dans le vide sans dépasser 180 à 200 degrés; plus haut distille un polymère de l'éther éthylsulfocyanacétique.

Propriétés. — C'est un liquide bouillant en se décomposant à 220 ou à 225 degrés; son poids spécifique est égal à 1,174. L'éther distillé donne de l'éther éthylrhodanurique, c'est-à-dire de l'éther cyanuro-trithioglycollique; simultanément se forment de l'alcool, de l'éther, du sulfure de carbone, de l'acide thiodiglycollique, de l'éther de cet acide, du sulfocyanate d'acétyle, du sulfure de cyanogène, de l'éthylcarbylamine, une matière colorante amorphe et peut-être du propionitrile. Par distillation avec l'acide phosphorique on a de l'acide thioglycollique et son éther, bouillant à 156-158 degrés.

L'acide chlorhydrique étendu à chaud donne de l'acide carbaminothioglycollique, et l'acide concentré de l'acide sénévolacétique. A 120 degrés les éthers iodhydrique et bromhydrique donnent du sulfocyanure d'éthyle et des acides iodo et bromo-acétiques (Claësson).

ÉTHER ISOAMYLIQUE.

Éq... $C^{16}H^{13}AzS^2O^4$.
At... $C^8H^{13}AzSO^2 = C^3H^2AzSO^2.C^5H^{11}$.

Cet éther bout presque sans décomposition à 255 degrés (Claësson, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. X, p. 1349).

AMIDE SULFOCYANACÉTIQUE.

Éq... $C^6H^4AzS^2O^2.AzH^2$.
At... $CAzS.CH^2.CO.AzH^2$.

Cet amide cristallise en longues aiguilles incolores, très peu solubles dans l'eau et dans l'alcool.

ACIDE RHODANIQUE

Éq... $C^6H^3AzS^4O^2$.
At... $C^3H^3AzS^2O = SH.CH^2.CO.S.CAz$.

On a représenté aussi cet acide par la formule :

$$\text{At...}\ CS\left\langle\begin{matrix}S.CH^2 \\ AzH.CO.\end{matrix}\right\rangle$$

(Liebermann et Lange, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XII, p. 1594). Cette formule en ferait un acide déhydracétylthiosulfocarbamique.

Il se rattache à l'acide précédent ; c'est le produit principal de la réaction complexe et vive qui s'accomplit quand l'acide monochloracétique en solution aqueuse agit sur un excès d'un sulfocyanate alcalin, et spécialement sur du sulfocyanate d'ammonium (Nencki, *Jour. für prakt. Chem.* [2], t. XVI, p. 1 ; *Bull. de la Soc. chim.*, t. XXXI, p. 277).

Pour l'obtenir, on chauffe une solution aqueuse, 1 partie de produit et 2 parties d'eau, de 1 molécule d'acide chloracétique et de 3 molécules de sulfocyanate d'ammonium (Nencki) :

$$2(AzH^4.S^2C^2Az) + C^4HCl^3O^4 + H^2O^2 = C^6H^3AzS^4O^2 + 2AzH^3 + C^2O^4 + HCl.$$

Propriétés. — L'acide rhodanique cristallise en prismes ou en tables hexagonales à 6 pans, d'un beau jaune, fusibles à 168-170 degrés en se décomposant partiellement. Il est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il présente une réaction acide, mais ne se combine cependant point à l'ammoniaque, et donne des précipités avec les dissolutions salines des métaux lourds. Il forme facilement des sels doubles.

L'eau bouillante n'altère pas cet acide, mais chauffé en tube scellé avec de l'eau à 200 degrés il donne de l'acide thioglycollique.

La solution d'eau de baryte chaude le décompose en acide sulfocyanique et en acide thioglycollique :

$$C^6H^3AzS^4O^2 + H^2O^2 = C^2AzS^2H + C^4H^4S^2O^4.$$

Il se combine aux aldéhydes en présence d'acide chlorhydrique, et la combinaison est accompagnée d'une élimination d'eau.

Parmi les sels de cet acide, on doit remarquer le *sel cuivrique :*

$$\text{At...}\ (C^3H^2AzS^2O)^2Cu + H^2O,$$

qui est un précipité amorphe, jaune verdâtre.

Il se dissout dans l'acide chlorhydrique étendu et bouillant, et cette dissolu-

tion abandonne par le refroidissement des aiguilles cristallines jaune d'or, répondant à une combinaison de l'acide et du chlorure cuivreux :

At... $(C^3H^3AzS^2O)^2CuCl$.

L'acide rhodanique est peu stable; les alcalis bouillants en séparent du soufre; les oxydants (iode, ferricyanure, sels ferriques) le transforment en matières colorantes, parmi lesquelles il en est une qui a reçu le nom de *rouge rhodanique.*

Rouge rhodanique. — Le rouge rhodanique se forme, le plus avantageusement, en faisant agir le chlorure ferrique sur une solution aqueuse et bouillante d'acide rhodanique. Il se sépare un précipité, composé d'un mélange de soufre, de rouge rhodanique et d'une matière violette. L'alcool froid en extrait le rouge, dont la formule est :

Éq... $C^{18}H^5Az^3S^{10}O^6$.

L'équation suivante en représente la formation :

Éq... $3(C^6H^3AzS^4O^2) + 2Cl^2 = C^{18}H^5Az^3S^{10}O^6 + 4HCl + S^2$.

Ce rouge est soluble dans l'alcool, l'éther et les alcalis. Les solutions sont rouge-orseille.

En liqueur acide, il teint la laine et la soie, et se fixe sur le coton qu'il colore en bleu.

Acide éthylidène-rhodanique :

Éq... $C^{10}H^5AzO^2S^4$.
At... $C^5H^5AzOS^2 = CH^3.CH{:}C(SH).CO.S.CAz$.

Cet acide se forme quand on chauffe une solution de 1 partie d'aldéhyde-ammoniaque et de 1 partie d'acide rhodanique, dans 3 parties d'alcool à 90 degrés et 4 parties d'acide chlorhydrique (Nencki, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XVII, p. 2278).

L'addition d'eau détermine la formation d'un précipité qu'on reprend par l'eau chaude; la liqueur en refroidissant donne des cristaux.

Cet acide est en cristaux aiguillés, fusibles à 147-148 degrés, très peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool, l'éther et les alcalis étendus. Sous l'influence de la chaleur les alcalis le décomposent facilement en séparant de l'aldéhyde.

C'est un acide monobasique. Le *sel de plomb* est un précipité jaune, amorphe; il est obtenu par addition à une solution alcoolique de l'acide d'une solution également alcoolique d'acétate de plomb.

ACIDE SULFOCYANURACÉTIQUE

Éq... $(C^6H^3Az^2SO^4)^3$.
At... $(C^3H^3AzSO^2)^3$.

SYN. — *Acide rhodanuroacétique; Acide cyanurothioglycollique.*

Cet acide a été étudié par Claësson (*Ber. der deut. chem. Gesell.*, 1881, t. XIV, p. 733).

Formation. — Il se forme quand on laisse longtemps en contact une solution de trithiocyanurate de potassium avec 3 molécules de chloracétate de potasse. Il se forme encore par action de la chaleur sur le sulfocyanate d'éthyle, qui se transforme en éther éthylsulfocyanuracétique.

Préparation. — On soumet le sulfocyanacétate d'éthyle à la chaleur. A la distillation, il passe de l'alcool, de l'éther, du sulfure de carbone, du thioglycolate d'éthyle, du cyanogène, de l'éthylcarbylamine et d'autres produits. Il reste un résidu gommeux qui renferme du sulfocyanuracétate d'éthyle; on l'épuise par l'éther bouillant; les cristaux obtenus sont lavés à la soude faible et purifiés par cristallisation dans le sulfure de carbone et dans l'éther. Cette préparation conduit donc à l'obtention de sulfocyanuracétate d'éthyle bien cristallisé.

De cet éther, on retire l'acide par les procédés ordinaires, en apportant cependant des précautions afin d'en éviter la décomposition.

Propriétés. — L'acide est en aiguilles, fusibles avec décomposition à 199°,5, en donnant une masse rouge-sang. Il est soluble dans l'eau chaude, dans l'éther et dans l'alcool chauffés. L'acide chlorhydrique, même dilué, le dédouble à la température du bain-marie en acides cyanurique et thioglycollique.

La plupart des sels sont amorphes et insolubles ou peu solubles dans l'eau.

Le *sel de potassium* est en cristaux solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

On a obtenu deux *sels de baryum* : 1° un *sel de baryum neutre* :

$$\text{At...}\ (C^9H^6Az^3S^3O^6)^2Ba^3 + 6H^2O,$$

qui est presque insoluble dans l'eau. Il se sépare en petits prismes renfermant $6H^2O$ quand on ajoute du chlorure de baryum à une solution du sel de potassium.

2° Un *sel de baryum acide :*

$$\text{At...}\ C^9H^7Az^3S^3O^6.Ba + 2H^2O.$$

On l'obtient quand on fait la précipitation en présence d'acide acétique. Grands prismes renfermant $2H^2O$.

Le *sel de plomb* est un précipité cristallin.

ÉTHER TRIÉTHYLIQUE.

Éq... $(C^6H^2AzS^2O^4.C^4H^5)^3$.
At... $(C^3H^2AzSO^2.C^2H^5)^3$.

Les conditions de formation et la préparation de cet éther sont indiquées à propos de l'acide.

Propriétés. — Belles aiguilles, fusibles à 81 degrés, à peine solubles dans l'eau bouillante, solubles dans l'alcool.

La potasse alcoolique le décompose en donnant du rhodanuracétate de potassium.

ACIDE SÉNÉVOLACÉTIQUE

Éq... $C^6H^5AzS^2O^4$.
At... $CS:Az.CH^2.COOH$(?) ou $CO\left\langle\begin{matrix}S.CH^2\\AzH.CO\end{matrix}\right\rangle$.

(Voy. pour la formule de constitution de cet acide à l'*Acide sulfocyanacétique.*)

Formation. — Il se forme : 1° en faisant bouillir la thiohydantoïne et l'acide chlorhydrique (Volhard, *Jour. für prakt. Chem.* [2], t. IX, p. 6).

2° Par action de l'acide chlorhydrique fumant et à chaud sur l'éther éthylsulfocyanacétique (Claësson, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. X, p. 1352; Heintz, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXXVI, p. 232).

Propriétés. — Tables rhombiques, fusibles à 125-126 degrés (C), à 128 degrés (H), sublimables, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau bouillante.

C'est un acide dont les sels se dissocient en partie dans l'eau. Les sels des métaux lourds éprouvent les mêmes décompositions que les mêmes sels de l'acide sulfocyanacétique; mais les réactions se produisent moins facilement et moins vite.

Le *sel de baryte* est en prismes à 4 pans, peu solubles dans l'eau froide, renfermant 1/2 molécule d'eau pour la formule en équivalents, et H^2O pour la formule en atomes.

Les *sels de mercure* et *d'argent* sont insolubles.

CHAPITRE VI

AMIDES DÉRIVÉS DES ACIDES BIBASIQUES.

Dans la première partie des amides, traitant des généralités, il a été montré que les acides bibasiques à fonction simple donnent des amides biammoniacaux et des amides monoammoniacaux.

Les amides monoammoniacaux les plus simples sont en même temps des acides monobasiques, d'où leur nom d'amides acides ou d'acides amidés.

De plus, des acides bibasiques simples dérivent les imides.

Les imides peuvent être facilement transformés en amides acides, par fixation de 1 molécule d'eau. Cette fixation s'effectue quand on fait réagir 1 équivalent de base, de préférence la chaux ou la baryte, sur l'imide. Une plus grande quantité d'alcali fixe déplace l'ammoniaque et régénère un sel alcalin de l'acide bibasique.

Nous renvoyons à la première partie pour l'ensemble des propriétés générales des amides dérivés des acides bibasiques.

I

AMIDES DE L'ACIDE OXALIQUE

OXAMIDE.

Éq... $C^4H^4Az^2O^4$.
At... $C^2H^4Az^2O^2 = C^2O^2(AzH^2)^2$.

HISTORIQUE

Au point de vue de l'histoire des amides, l'oxamide présente une importance tout à fait spéciale.

Il fut préparé pour la première fois en 1817 par Bauhof, dans la réaction de l'ammoniaque sur l'éther oxalique neutre. Mais on n'eut alors aucune idée exacte sur la nature du produit formé.

C'est seulement à la suite des travaux de Dumas touchant l'action exercée par la chaleur sur les sels ammoniacaux, c'est seulement après que cet illustre chimiste eut obtenu l'oxamide par action de la chaleur sur l'oxalate neutre d'ammoniaque, que la constitution de l'oxamide et des corps analogues fut nettement conçue.

En 1830, Dumas en donna la composition, les propriétés; tout en disant qu'on pouvait considérer le corps qu'il nommait oxamide comme une combinaison de cyanogène et d'eau, Dumas ajoutait qu'en combinant l'oxamide à $2H^2O^2$ on faisait de l'oxalate d'ammoniaque, c'est-à-dire qu'on reformait les composés générateurs de l'oxamide, l'acide oxalique et l'ammoniaque.

Ce corps a été le premier amide connu.

En 1833, Liebig démontrait que l'oxamide de M. Dumas était la même substance que la substance obtenue par Bauhof en 1817.

FORMATION, PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS DE L'OXAMIDE

Formation. — L'oxamide se produit :

1° Dans l'action de la chaleur sur l'oxalate d'ammoniaque (Dumas) :

$$\underbrace{C^4H^2O^8.2AzH^3}_{\text{Oxalate neutre d'ammoniaque.}} - 2H^2O^2 = \underbrace{C^4H^4Az^2O^4}_{\text{Oxamide.}};$$

2° Dans l'action de l'ammoniaque sur l'éther oxalique neutre (Bauhof) :

$$\underbrace{(C^4H^4)^2C^4H^2O^8}_{\text{Éther oxalique neutre.}} + 2AzH^3 = 2C^4H^6O^2 + C^4H^4Az^2O^4;$$

3° Lorsqu'on laisse en contact l'acide cyanhydrique et l'eau oxygénée (M. Attfield) :

$$2C^2AzH + H^2O^4 = C^4H^4Az^2O^4;$$

4° Par hydratation du cyanogène au contact des solutions chlorhydriques ou iodhydriques (Liebig) :

$$C^4Az^2 + 2H^2O^2 = C^4H^4Az^2O^4;$$

5° Au moyen du cyanogène et de l'eau en présence d'une petite quantité d'aldéhyde (Liebig) ;

6° En traitant le cyanure de potassium par le bioxyde de manganèse en présence d'une petite quantité d'acide sulfurique (M. Attfield) ;

7° Dans les produits qui résultent de l'oxydation de l'acétone par l'acide azotique (M. Riche) ;

8° En petite quantité dans les produits de l'oxydation du ferrocyanure de potassium par l'acide nitrique (Playfair).

Préparation. — 1° Le procédé qui consiste à faire agir la chaleur sur l'oxalate d'ammoniaque mérite d'être indiqué avec quelques détails, et peut être utilisé comme procédé de préparation, bien qu'il ne doive point être conseillé : lorsqu'on distille ce sel, il devient opaque, laisse d'abord dégager de l'eau et

de l'ammoniaque ; puis, les parties qui avoisinent les parois de la cornue fondent, se boursouflent et disparaissent en laissant un résidu charbonneux.

L'ammoniaque et l'eau sont accompagnées pendant la distillation d'un dégagement d'oxyde de carbone, d'acide carbonique et de cyanogène.

La distillation achevée, on trouve dans le récipient de l'eau fortement chargée de carbonate d'ammoniaque et tenant de l'oxamide en suspension. Mais l'oxamide lui-même se détruisant par la chaleur, 100 parties d'oxalate d'ammoniaque donnent seulement 4 à 5 parties d'oxamide.

Il suffit de laver à l'eau froide l'oxamide pour l'obtenir pur.

Le faible rendement doit donc faire préférer un autre procédé pour préparer l'oxamide.

2° Le meilleur procédé de préparation est le suivant, dû à Liebig : on traite l'éther oxalique, ou simplement le produit brut de la distillation de l'alcool sur l'acide oxalique fondu, par un excès d'ammoniaque aqueuse.

3° On peut encore dissoudre l'éther oxalique dans son volume d'alcool, mêler la liqueur avec son volume d'une solution aqueuse et concentrée d'ammoniaque.

Il se forme presque aussitôt un abondant dépôt cristallin d'oxamide, lequel augmente rapidement jusqu'à transformation totale. On lave à l'eau froide.

Propriétés. — L'oxamide est une poudre blanche cristalline ou en longues aiguilles, sans odeur et sans saveur, insoluble dans l'eau froide, l'alcool et l'éther, un peu soluble dans l'eau chaude, d'où elle se sépare sous forme de petits cristaux clinorhombiques. La densité de l'oxamide est 1,667 (Schröder).

Il est à peine soluble dans l'eau froide, 1 partie dans 10000 parties d'eau, et sensiblement soluble dans l'eau bouillante.

La solution dans l'eau chaude n'agit pas sur les papiers réactifs, et par refroidissement abandonne de petits cristaux d'oxamide.

La chaleur produit des effets différents suivant les conditions dans lesquelles on la fait agir : ainsi, l'oxamide chauffé dans un tube ouvert se volatilise et vient cristalliser confusément sur les parties froides du tube ; chauffé dans une cornue, il se décompose en partie, en laissant un résidu charbonneux.

Soumis à l'action brusque de la chaleur, il se sublime en partie et se décompose partiellement en fournissant entre autres produits le *nitrile oxalique*, lequel est identique avec le cyanogène :

$$\underbrace{C^4H^4Az^2O^4}_{\text{Oxamide.}} - 2H^2O^2 = \underbrace{C^4Az^2}_{\text{Nitrile oxalique.}}.$$

Lorsqu'on fait passer les vapeurs de l'oxamide dans un tube de verre chauffé au rouge, elles se décomposent complètement en carbonate d'ammoniaque, acide cyanhydrique, oxyde de carbone et urée. Celle-ci se dépose dans les parties froides du tube sous forme d'une huile concrète, qui cristallise peu à peu (Liebig) :

$$2\,C^4H^4Az^2O^4 = C^2O^4 + C^2O^2 + AzH^3 + C^2AzH + C^2H^4Az^2O^2.$$

Si l'on chauffe quelques instants à 310 degrés dans un tube métallique clos,

les produits de décomposition sont : de l'eau, du cyanogène, de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et de l'ammoniaque (Malaguti). On peut admettre que dans cette réaction une partie de l'oxamide se décompose en cyanogène et eau, que l'eau forme avec l'oxamide de l'oxalate d'ammoniaque qui se trouve décomposé à son tour en acide carbonique, oxyde de carbone, ammoniaque et eau :

$$C^4H^4Az^2O^4 = 2C^2Az + 2H^2O^3.$$
$$C^4H^4Az^2O^4 + 2H^2O^2 = C^4H^2O^8.2AzH^3.$$
$$C^4H^2O^8.2AzH^3 = C^2O^4 + C^2O^2 + 2AzH^3 + H^2O^2.$$

Ces faits confirment ce que nous avancions plus haut, en disant que le cyanogène est le *nitrile oxalique* ou *oxalonitrile*, ce qui est encore confirmé par un des modes de formation (4°, 5°) de l'oxamide.

Chauffé en tube scellé avec de l'eau, l'oxamide, en vertu d'une réaction générale, se transforme à 200 degrés en oxalate neutre d'ammoniaque.

Les acides minéraux en présence d'eau, l'acide oxalique lui-même, et les alcalis aqueux transforment l'oxamide en acide oxalique et en ammoniaque. Mais, si l'on fait agir de l'acide sulfurique concentré sur l'oxamide, l'acide oxalique étant décomposé, il en résulte un dégagement d'oxyde de carbone et de gaz carbonique.

L'acide phosphorique anhydre donne de l'oxalonitrile (cyanogène). Le nitrate et l'acétate de plomb n'agissent pas sur une dissolulion bouillante d'oxamide ; mais, lorsqu'on vient à ajouter à l'un ou à l'autre de ces sels un peu d'ammoniaque, on voit bientôt se précipiter du sous-oxalate de plomb ; on obtient des cristaux contenant 1 atome de sous-oxalate et 6 atomes de nitrate de plomb avec de l'eau de cristallisation, lorsqu'on fait réagir l'oxamide sur le nitrate de plomb ammoniacal en présence de beaucoup d'eau.

Lorsqu'on maintient de l'oxamide en ébullition dans l'eau et qu'on y ajoute peu à peu de l'oxyde mercurique, il se sépare une poudre blanche pesante composée d'oxamide et d'oxyde de mercure $C^4H^4Az^2O^4.HgO$ (Dessaignes).

Suivant M. Williamson, le bioxyde de mercure sec convertit l'oxamide en urée.

Des solutions chaudes d'oxamide et d'acétate de cuivre donnent un composé de formule $C^4H^4Az^2O^4.CuO$ (A. Toussaint).

Le chlore aqueux agit sur l'oxamide comme sur un sel ammoniacal, c'est-à-dire qu'on n'a pour résidu que de l'acide oxalique.

L'acide azotique, à l'ébullition, dégage un mélange gazeux d'azote, de protoxyde d'azote et de gaz carbonique :

$$C^4H^4Az^2O^4 + 2AzO^6H = 2C^2O^4 + 2AzO + 2Az + 3H^2O^2.$$

Le potassium chauffé avec l'oxamide le décompose avec une vive ignition, en donnant du cyanure de potassium, du carbonate d'ammoniaque et de l'oxyde de carbone (Lœwig). Il se dégage de l'hydrogène. On a admis qu'il se formait uniquement du cyanure de potassium et de l'hydrogène.

En chauffant pendant plusieurs jours à 100 degrés de l'urée et de l'acide

formique monohydraté, on a obtenu un isomère de l'oxamide (Scheitz, Marsh u. Geuther., *Zeit. für Chem.* [2], t. IV, p. 300) :

$$C^2H^4Az^2O^2 + C^2H^2O^4 = H^2O^2 + C^4H^4Az^2O^4.$$

Combinaisons métalliques.

On vient d'indiquer comment elles se forment, mais il y a aussi quelques conditions spéciales de formation.

Zincoxamide, éq. $C^4H^2Zn^2Az^2O^4$. — On obtient cette combinaison, donnant un produit mixte avec le zinc éthyle, qui y reste combiné, quand on fait agir le zinc éthyle sur l'oxamide à la température de 100 degrés (Frankland).

Combinaison mercurique, éq. $C^4H^2Hg^2Az^2O^4$. — On chauffe l'oxamide et l'oxyde mercurique (Dessaignes).

C'est une poudre insoluble dans l'eau.

Combinaison cuivrique, éq. $4C^4O^4(AzH^2)^2, 5Cu^2O^2$ (Scheitz, Marsh u. Geuther).

DÉRIVÉS ALCOOLIQUES DE L'OXAMIDE

Les alcalamides de l'acide oxalique ont été découverts par M. Wurtz en 1850; leur étude a été continuée depuis par plusieurs chimistes.

MÉTHYLOXAMIDE.

Éq... $C^6H^6Az^2O^4$.

At... $C^3H^6Az^2O^2 = C^2O^2 \begin{cases} AzH^2 \\ AzH(CH^3). \end{cases}$

On fait réagir la méthyloxaméthane et l'ammoniaque aqueuse (Wallach et West, *Liebig's Ann.*, t. CLXXXIV, p. 57).

Il est en cristaux microscopiques, fusibles et sublimables à 227-229 degrés.

Amide peu soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

DIMÉTHYLOXAMIDE.

Éq... $C^8H^8Az^2O^4$.

At... $C^4H^8Az^2O^2 = C^2O^2 \begin{cases} AzH.CH^3 \\ AzH.CH^3. \end{cases}$

Formation. — Le diméthyloxamide se forme :

1° Par la distillation sèche de l'oxalate de méthylamine;

2° Par action d'une solution aqueuse de méthylamine sur l'éther oxalique ;

3° Quand on traite la caffoline $C^{10}H^9Az^3O^4$ par une solution froide de permanganate de potasse : il se forme en même temps du gaz carbonique et de l'ammoniaque.

4° Il se forme en même temps que de l'acide oxalique, quand on traite la sarcosine anhydre $C^{12}H^{10}Az^2O^4$ par une solution étendue de permanganate de potasse (Mylius).

On a qualifié sarcosine anhydre un des produits obtenus quand on dirige du chlorure de cyanogène dans de la sarcosine en fusion. Dans cette réaction, il y a formation de méthylhydantoïne et d'une base $C^{12}H^{12}Az^2O^6$, qui provient de :

$$2C^6H^7AzO^4 - H^2O^2 = C^{12}H^{12}Az^2O^6.$$

On a écrit aussi $C^{12}H^{10}Az^2O^4 . H^2O^2$.

Préparation. — Le second procédé de formation est celui qui convient le mieux pour préparer le diméthyloxamide. Il se forme immédiatement de fines aiguilles, qu'il suffit de séparer et de redissoudre dans l'eau chaude.

Propriétés. — Cet amide est en aiguilles cristallines, fusibles à 209-210 degrés, assez solubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool, facilement décomposables par les alcalis en méthylamine et oxalate, assez facilement volatils.

Cette propriété explique pourquoi le premier procédé de formation indiqué réussit plus facilement que l'application de la même méthode à la préparation de l'oxamide.

Traité par l'acide phosphorique anhydre, il noircit et donne des produits charbonneux. Avec l'acide azotique concentré, il donne du nitrodiméthyloxamide.

La densité du diméthyloxamide est égale à 1,281 à 1,307 à 4 degrés (Schröder).

Parmi les dérivés du diméthyloxamide le dinitrodiméthyloxamide est un des plus intéressants.

Le diméthyloxamide, 1 molécule, traité par le perchlorure de phosphore, 2 molécules, dans les conditions qui seront indiquées à propos du diéthyloxamide, donne une base, la *chloroxalméthyline* $C^8H^5ClAz^2$, qui bout à 204-205 degrés.

Cette base, très soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et le chloroforme, donne avec l'acide sulfurique un liquide fluorescent. Elle présente une odeur narcotique.

Cette base est monoacide ; le chlorhydrate est en prismes. Les sels métalliques la précipitent de ses dissolutions salines.

L'iodométhylate, éq. $C^8H^5ClAz^2 . C^2H^3I$, est en aiguilles blanches, fusibles à 203 degrés.

Il existe un polyiodure rouge et un polybromure jaune (Wallach et Böhringer, *Liebig's Ann.*, t. CLXXXIV, p. 50 ; Wallach et Schulze, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, 1881, p. 420).

Il existe des produits de substitution nitrée; le dinitrodiméthyloxamide a été étudié.

Le *dinitrodiméthyloxamide*

$$\text{Éq}\ldots\ C^8H^6Az^4O^{12},$$

a été considéré comme un produit substitué symétrique, soit la formule :

$$\text{At}\ldots\ C^2O^2 \left\langle \begin{matrix} Az.CH^3.AzO^2 \\ Az.CH^3.AzO^2. \end{matrix} \right.$$

Il résulte de la dissolution du diméthyloxamide symétrique, 1 partie, dans de l'acide azotique très concentré et non refroidi, 4 à 5 parties. Après réaction et dégagement gazeux, on ajoute 5 à 6 volumes d'eau et l'amide nitré précipite (Franchimont).

Cet amide cristallise en aiguilles dans l'alcool, il est à peine soluble dans l'eau et peu soluble dans l'éther et le chloroforme. Il est sublimable.

L'ébullition avec l'eau le décompose en gaz carbonique, cyanogène et bioxyde d'azote.

Les alcalis caustiques le décomposent à chaud.

L'hydrogène naissant régénère de la méthylamine.

L'acide chlorhydrique chaud ne le décompose pas, tandis que l'acide sulfurique en sépare de l'acide azotique.

ÉTHYLOXAMIDE.

$$\text{Éq}\ldots\ C^8H^8Az^2O^4.$$
$$\text{At}\ldots\ C^4H^8Az^2O^2 = C^2O^2 \left\langle \begin{matrix} AzH^2 \\ AzH.C^2H^5. \end{matrix} \right.$$

On fait réagir l'ammoniaque aqueuse et l'éthyloxaméthane (Wallach et West).

On dirige de l'éthylamine, à l'état gazeux, dans une solution alcoolique d'oxaméthane, solution saturée à froid.

Masse constituée par de fines aiguilles qui, cristallisées dans l'alcool faible, sont fusibles à 202-203 degrés, sublimables, facilement solubles dans l'eau bouillante.

DIÉTHYLOXAMIDE.

$$\text{Éq}\ldots\ C^{12}H^{12}Az^2O^4.$$
$$\text{At}\ldots\ C^6H^{12}Az^2O^2.$$

On a obtenu 2 corps présentant cette formule. Le premier, diéthyloxamide-α, s'obtient par les deux méthodes qui ont servi à préparer le diméthyloxamide; la seconde méthode de préparation est préférable (Wurtz).

Le diéthyloxamide-β a été préparé par Hofmann.

α-Diéthyloxamide.

$$\text{At...}\quad C^2O^2\left\langle\begin{array}{l}AzH.C^2H^5\\AzH.C^2H^5.\end{array}\right.$$

Wallach le prépare en faisant réagir une solution concentrée et froide d'éthylamine sur de l'éther éthyloxalique.

Aiguilles, fusibles à 175 degrés (Wallach), 179 degrés (Schiff); densité = 1,1685 à 4 degrés (Schröder).

Il est assez soluble dans l'eau et plus soluble dans l'alcool.

Les propriétés sont les mêmes que celles du diméthyloxamide, c'est-à-dire que la potasse donne un oxalate et de l'éthylamine et que l'acide phosphorique le charbonne.

Bases dérivées de l'α-diéthyloxamide.

L'α-diéthyloxamide a été le point de départ des recherches de Wallach, recherches qui ont conduit à la découverte de plusieurs bases intéressantes.

On remarque, en effet, lorsqu'on mélange 1 molécule d'α-diéthyloxamide avec 2 molécules de perchlorure de phosphore, que le mélange se liquéfie en laissant dégager de l'acide chlorhydrique.

Lorsqu'on ajoute de l'eau à ce liquide jaune clair, l'oxychlorure se décompose et l'amide diéthylé dépose. Wallach suppose que

$$\text{At...}\quad \begin{array}{l}CO.AzH.C^2H^5\\ |\\ CO.AzH.C^2H^5\end{array}\quad \text{devient at...}\quad \begin{array}{l}CCl^2.AzH.C^2H^5\\ |\\ CCl^2.AzH.C^2H^5,\end{array}$$

qui, par action de l'eau, régénère le diéthyloxamide.

Si, sans ajouter, on chauffe légèrement le liquide qui renferme le chlorodiéthyloxamide, du gaz chlorhydrique se dégage de nouveau, et l'on obtient un liquide brun. L'oxychlorure de phosphore est séparé par distillation, et dans la masse brune reste le chlorhydrate d'une base énergique, la *chloroxaléthyline.*

$$\text{Éq...}\quad C^{12}H^9ClAz^2.$$

Chloroxaléthyline.

Formation. — On vient d'indiquer les conditions de sa formation à propos de l'α-diéthyloxamide, on aurait :

$$\text{At...}\quad \begin{array}{l}CCl^2.AzH.C^2H^5\\ |\\ CCl^2.AzH.C^2H^5\end{array} = 3HCl + \begin{array}{l}Cl.C=Az.C^2H^4\\ \;\;|\qquad\;\; |\\ HC=Az.C^2H^4.\end{array}$$

Préparation. — La masse brune obtenue comme il a été ci-dessus peut être reprise par l'eau, neutralisée avec le carbonate de soude. La solution est évaporée

au bain-marie ; on épuise par l'alcool, on filtre et l'on chasse l'alcool. Finalement, en distillant sur de la potasse, on a la base pure.

On peut opérer autrement : la solution brune est neutralisée par la potasse, ce qui décompose le chlorhydrate de la base, et reprise par le chloroforme, qui dissout la base libre.

Le chloroforme est séparé, évaporé et le résidu distillé sur de la baryte caustique donne la base.

Propriétés. — On obtient ainsi un liquide oléagineux, qui, par le refroidissement, se prend en cristaux.

Ces cristaux fondent à 217-218 degrés ; leur densité est 1,142 à 15 degrés.

Cette base possède une odeur narcotique, est soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme ; elle est bien moins soluble dans l'eau.

Elle dissout le soufre et le caoutchouc.

C'est une base monacide.

Les principaux sels sont :

Le *chlorhydrate :*

$$C^{12}H^9ClAz^2.HCl.$$

Sel en aiguilles qui perdent leur eau dans le vide sulfurique. Il est très hygroscopique, sublimable et distillable.

Le *chloroplatinate :*

$$(C^{12}H^9ClAz^2.HCl)^2PtCl^4.$$

Il cristallise en prismes.

L'*azotate* et le *sulfate* sont sirupeux.

L'*oxalate* est en aiguilles blanches.

Le *picrate* est en aiguilles jaunes.

La base en solution aqueuse précipite beaucoup de sels métalliques.

Avec l'azotate d'argent, elle donne un composé cristallin :

$$(C^{12}H^9ClAz^2)^2AgAzO^6.$$

Avec le chlorure mercurique, on a le composé cristallin :

$$(C^{12}H^9ClAz^2).2HgCl.$$

Il existe un autre composé :

$$C^{12}H^9ClAz^2.HCl.4Hg^2Cl^2.$$

L'iodure de méthyle se combine à la base, en donnant une réaction violente. Il se forme un *iodométhylate*,

$$C^{12}H^9ClAz^2.C^2H^3I.$$

On le purifie par cristallisation dans l'alcool.

L'iode et le brome, ajoutés à sa solution alcoolique, donnent un polyiodure et un polybromure.

L'*iodoéthylate*

$$C^{12}H^9ClAz^2.C^4H^5I\ ,$$

est en lamelles déliquescentes.

Le *bromethylate*

$$C^{12}H^9ClAz^2.C^4H^5Br$$

se forme à 100 degrés ; il est très hygroscopique (O. Wallach, *Liebig's Ann.*, t. CLXXXIV, p. 33 à 50).

La chloroxaléthyline, oxydée par le permanganate de potasse, donne le monoéthyloxamide et un acide non étudié, fusible à 111-112 degrés, sublimable au bain-marie (Wallach et Schulze).

Elle donne un sel double avec le chlorure de zinc. Ce sel, distillé avec de la chaux, fournit de l'ammoniaque, du pyrrhol et une base cristalline fusible à 136 degrés, bouillant à 268 degrés, de formule éq. $C^8H^6Az^2$, isomérique avec l'oxalméthyline.

Wallach et Schulze la nomment *para-oxalméthyline*.

En solution dans le sulfure de carbone, la chloroxaléthyline absorbe le brome ; après évaporation reste une masse cristalline rouge renfermant un composé :

$$C^{12}H^9ClAz^2.Br^4,$$

en aiguilles rouges, fusibles à 112-113 degrés.

Un autre composé :

$$C^{12}H^8ClAz^2Br^3,$$

est aussi en cristaux rouges, fusibles à 132-133 degrés.

Ces deux composés se séparent par cristallisation dans le chloroforme, qui, du reste, les dissout bien tous deux.

Ces composés bromés sont solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et le sulfure de carbone.

Le composé en Br^3 est un tribromure ; il fixe HBr.

L'eau les décompose tous deux et donne un *bromhydrate de bromochloroxaléthyline :*

$$C^{12}H^8BrClAz^2.HBr.$$

De ce sel, par action de la potasse, on dégage la base $C^{12}H^8BrClAz^2$.

Cette base, peu soluble dans l'eau, se dissout bien dans l'alcool. C'est une base monacide.

Le *chlorhydrate* est en prismes ;

L'*azotate*, en aiguilles ;

Le *chloroplatinate*, en lamelles.

Le *composé argentique:*

$$(C^{12}H^{8}BrClAz^{2})^{2}AgAzO^{6},$$

dépose de sa solution alcoolique en prismes brillants.

Dans quelques préparations, il s'est formé un corps qui paraît être un dibromure, d'après Wallach et Oppenheim. Cette réaction paraît, du reste, très probable, bon nombre de bases, et de bases complexes spécialement, donnant facilement des bibromures de la base bromée, généralement de la base bibromée. De plus, on peut prévoir la formation de bromhydrates de bibromures de bases bromées.

Action du sodium sur la chloroxaléthyline. — La chloroxaléthyline, en solution dans le pétrole léger, traitée par le sodium, donne au bout de quelques jours une masse noire. L'essence étant décantée et épuisée par l'acide chlorhydrique étendu, la masse noire étant traitée de même, l'acide chlorhydrique étendu s'empare d'une base. Il suffit d'ajouter à cette liqueur acide de la potasse et d'agiter avec du chloroforme. Ce dernier liquide s'en empare. Il est évaporé, et par distillation au-dessus de 300 degrés, on obtient une base que Wallach et Oppenheim représentent par

$$(C^{12}H^{9}Az^{2})^{2}.$$

Cette base est *diacide.*

Le *chloroplatinate* est

$$(C^{12}H^{9}Az^{2})^{2}.2\,HCl.PtCl^{4}.$$

Cette base serait la *dioxaléthyline.*

Oxaléthyline.

Éq... $C^{12}H^{10}Az^{2}$.
At... $C^{6}H^{10}Az^{2}$.

Formation. — On réduit l'iodhydrate de chloroxaléthyline.

Préparation. — Ce sel est desséché au bain-marie; devenu anhydre, il est chauffé en tubes avec du phosphore rouge ou avec de l'iodure de phosphonium. Après réaction, on alcalinise et l'on traite par le chloroforme, qui, évaporé, laisse la nouvelle base sous forme d'une huile.

Propriétés. — Base liquide, bouillant à 212-213 degrés, soluble dans l'eau, d'une densité de 0,982 et donnant des précipités avec les sels métalliques. Base monacide.

Le *chlorhydrate* est hygroscopique.

Le *chloroplatinate* est en cristaux rougeâtres.

L'*azotate* est en aiguilles transparentes.

L'*iodhydrate* est hygroscopique.

L'azotate d'argent et le chlorure de cadmium donnent des sels doubles (Wallach et Stricker).

L'*iodométhylate*,

$$C^{12}H^{10}Az^2.C^2H^3I,$$

se forme par combinaison directe; la réaction est violente.

Avec l'iode, il donne un polyiodure.

Le chlorure de zinc donne avec le chlorhydrate d'oxaléthyline un sel double, fusible à 159-160 degrés. Ce sel, distillé avec de la chaux, donne des gaz renfermant du gaz ammoniac et de l'éthylène. Il se forme également du pyrrhol, de l'acide cyanhydrique et une base, $C^8H^6Az^2$, fusible à 136 degrés, bouillant à 268 degrés. Cette base est de la para-oxalméthyline.

Isochloroxaléthyline.

Cette base, isomérique avec la chloroxaléthyline, se forme parfois et surtout par distillation du chlorhydrate de chloroxaléthyline. Elle est insoluble dans l'essence de pétrole; transformée en chlorhydrate et isolée de ce sel, elle se transforme en chloroxaléthyline (Wallach et Stricker).

Bromoxaléthyline.

Éq... $C^{12}H^9BrAz^2$.
At... $C^6H^9BrAz^2$.

Elle résulte de l'action du perbromure de phosphore sur l'α-diéthyloxamide. Il se forme en même temps des composés critallisables qui semblent être

$$C^4Br^4Az^2H^2(C^4H^5)^2, \text{ et } C^4Br^2Az^2(C^4H^5)^2.$$

La bromoxaléthyline est en cristaux; elle ne peut être distillée que très difficilement (Wallach et Stricker).

β-Diéthyloxamide.

$$\text{At...}\ C^2O^2\left\langle\begin{array}{l}AzH^2\\Az(C^2H^5)^2.\end{array}\right.$$

Syn. — *Diéthyloxamide dissymétrique.*

On fait réagir à froid l'ammoniaque et l'éther éthylique de l'acide diéthyloxamique ou diéthyloxamate d'éthyle (Hofmann) :

$$C^{16}H^{15}AzO^6 + AzH^3 = C^{12}H^{12}Az^2O^4 + C^4H^6O^2.$$

Prismes longs et épais, fusibles à 126-127 degrés, bouillant en se décomposant légèrement à 266-268 degrés. Il est plus soluble dans l'eau que son isomère; il donne avec le perchlorure de phosphore un peu de chloroxaléthyline.

Les alcalis donnent avec ce corps un oxalate, de l'ammoniaque et de la diéthylamine, réaction conforme à la constitution indiquée.

Le perchlorure de phosphore le convertit en chloroxaléthyline, identique avec celle dérivant de l'α-diéthyloxamide.

Le nitrile correspondant

$$\text{At...}\ COAz(C^2H^5)^2 - CAz,$$

donne également la même base (Wallach, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, 1881, p. 735).

TRIÉTHYLOXAMIDE.

$$\text{Éq...}\ C^{16}H^{16}Az^2O^4.$$

$$\text{At...}\ C^8H^{16}Az^2O^2 = C^2O^2 \begin{cases} AzH.C^2H^5 \\ Az(C^2H^5)^2. \end{cases}$$

Il ne peut se former qu'un seul triéthyloxamide. On l'obtient par action à froid de l'éthylamine aqueuse sur le diéthyloxamate d'éthyle (Wallach).

Corps liquide, bouillant à 257-259 degrés (259-260 degrés), soluble en toutes proportions dans l'eau; insoluble dans les liqueurs alcalines étendues. Le perchlorure de phosphore le transforme en chloroxaléthyline (Wallach).

MÉTHYLÉTHYLOXAMIDE.

$$\text{Éq...}\ C^{10}H^{10}Az^2O^4.$$

$$\text{At...}\ C^5H^{10}Az^2O^2.$$

Deux méthyléthyloxamides sont possibles :

$$1^\circ\ \text{At...}\ C^2O^2 \begin{cases} AzH.CH^3 \\ AzH.C^2H^5. \end{cases}$$

$$2^\circ\ \text{At...}\ C^2O^2 \begin{cases} AzH^2 \\ Az(CH^3)(C^2H^5). \end{cases}$$

Le composé

$$C^2O^2 \begin{cases} AzH.CH^3 \\ AzH.C^2H^5 \end{cases}$$

a été préparé par Wallach.

Il se forme par action de la méthyloxaméthane et de l'éthylamine ou par action de l'éthyloxaméthane et de la méthylamine.

Corps fusible à 155-157 degrés, facilement sublimable, soluble dans l'eau chaude, bien moins soluble dans l'eau froide.

Traité par le perchlorure de phosphore, il a donné une chloroxaléthyline bouillant à 212-213 degrés, et donnant les mêmes sels que la chloroxaléthyline.

DIPROPYLOXAMIDE.

Éq... $C^{16}H^{16}Az^2O^4$.

At... $C^2O^2 \left\langle \begin{matrix} AzH.C^3H^7 \\ AzH.C^3H^7. \end{matrix} \right.$

Le dipropyloxamide normal étudié par Wallach et Schulze est en cristaux plats, doué d'un éclat gras, fusible à 162 degrés.

Corps peu soluble dans l'eau bouillante, assez soluble dans l'alcool et dans l'éther, plus soluble dans le chloroforme.

Cet amide donne la *chloroxalypropyline*, $C^{16}H^{13}ClAz^2$, qui est peu soluble dans l'eau et bout à 235 degrés.

Le *chloroplatinate de chloroxalypropyline* $(C^{16}H^{13}ClAz^2.HCl)^2PtCl^4$, est en cristaux jaunes.

Il existe un *sel double d'argent*, cristallisé en aiguilles.

La chloroxalylpropyline, d'après Wallach, serait :

$$\text{At...}\ C^8H^{13}ClAz^2 = Cl - \overset{\displaystyle C = Az(C^3H^7)}{\begin{matrix} C \\ \| \\ Az \end{matrix}} \begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CH^2 \end{matrix} \underset{CH^2.}{}$$

Les autres bases comparables à la chloroxalylpropyline auraient une constitution analogue (Wallach, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, 1880, p. 524).

L'*oxalpropyline*, $C^{16}H^{14}Az^2$, qui en dérive, bout à 229-230 degrés; sa densité est 0,952 à 17 degrés; la densité de vapeur est 4,80. Elle donne des sels comparables à ceux donnés par les bases examinées ci-dessus.

Le DIISOPROPYLOXAMIDE paraît être en petits cristaux fins, fusibles à 110 degrés, facilement solubles dans l'alcool bouillant (Duvillier, Buisine, *Ann. de chim. et de phys.* [5], t. XXIII, p. 303).

TÉTRABROMO-DIPROPYLOXAMIDE.

Éq... $C^{16}H^{12}Br^4Az^2O^4$.

At... $C^2O^2 \left\langle \begin{matrix} AzH.CH^2.CHBr.CH^2Br \\ AzH.CH^2.CHBr.CH^2Br. \end{matrix} \right.$

On fait réagir le diallyloxamide et le brome.

Corps insoluble dans les dissolvants neutres.

On le fait cristalliser dans l'acide acétique bouillant. Il est infusible et se décompose au-dessus de 220 degrés.

DIISOBUTYLOXAMIDE.

Éq... $C^{20}H^{20}Az^{2}O^{4}$.
At... $C^{10}H^{20}Az^{2}O^{2} = C^{2}O^{2}(AzH.C^{4}H^{9})^{2}$.

Fines aiguilles, fusibles un peu au-dessous de 100 degrés (Duvillier, Buisine, *Ann. de chim. et de phys.* [5], t. XXIII, p. 301).

Corps légèrement soluble dans l'eau bouillante, très soluble dans l'alcool bouillant.

ISOAMYLOXAMIDE.

Éq... $C^{14}H^{14}Az^{2}O^{4}$.
At... $C^{7}H^{14}Az^{2}O^{2} = C^{2}O^{2}\langle {AzH^{2} \atop AzH.C^{5}H^{11}}$.

On oxyde l'oxalylisoamyline $C^{14}H^{14}Az(C^{10}H^{11})$ par l'eau oxygénée (Radziszensky, Szul).

Corps facilement sublimable en aiguilles, fusibles à 180-181 degrés.

DIAMYLOXAMIDE.

Éq... $C^{24}H^{24}Az^{2}O^{4}$.
At... $C^{12}H^{24}Az^{2}O^{2} = C^{2}O^{2}(AzH.C^{5}H^{11})^{2}$.

Syn. — *Diisoamyloxamide.*

Cet amide résulte de l'action de l'amylamine sur l'éther oxalique. Le mélange s'échauffe; repris par l'alcool chaud, il laisse déposer par refroidissement des aiguilles soyeuses, fusibles à 129 degrés, volatiles sans décomposition.

Il fournit la *chloroxalamyline*,

$$C^{24}H^{21}ClAz^{2},$$

qui est un liquide bouillant à 265-270 degrés, insoluble dans l'eau.

DIALLYLOXAMIDE.

Éq... $C^{16}H^{12}Az^{2}O^{4}$.
At... $C^{8}H^{12}Az^{2}O^{2} = C^{2}O^{2}(AzH.C^{3}H^{5})^{2}$.

Amide formé par action de l'allylamine sur l'oxalate d'éthyle.

Cristaux plats, fusibles à 154 degrés, bouillant avec décomposition partielle à 274 degrés, solubles dans l'eau bouillante.

Sa solution dans le chloroforme donne par le brome le *bromure*

At... $(C^2O^2)Az^2H^2(C^3H^5Br^2)^2$,

dont l'unique dissolvant est l'acide acétique cristallisable.

Le chlorure phosphorique agissant sur le diallyloxamide donne la *chloroxalallyline :*

Éq... $C^{16}H^9ClAz^2$.

De cette base chlorée dérive l'*oxalallyline*, $C^{16}H^{10}Az^2$ (Wallach et Stricker).

ÉTHYLÉN-OXAMIDE.

Éq... $C^8H^6Az^2O^4$.
At... $C^2O^2.Az^2H^2(C^2H^4)$.

Ce corps se sépare quand on mélange, en solution alcoolique concentrée, l'éthylène-diamine et l'éther éthyloxalique (Hofmann, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. V, 247).

ÉTHYLIDÈNE-DIAXOMIDE.

Éq... $C^{12}H^{10}Az^4O^8$.
At... $C^6H^{10}Az^4O^4 = (C^2O^2.Az^2H^3)^2CH.CH^3$.

Ce composé se forme quand on dirige un courant de cyanogène dans de l'aldéhyde ordinaire (Berthelot, Péan de Saint-Gille) :

$$4C^2Az + C^4H^4O^2 + 3H^2O^2 = C^{12}H^{10}Az^4O^8.$$

Précipité pulvérulent.

OXALLYLHYDRAZINES.

OXALLYLDIMÉTHYLHYDRAZINE.

Éq... $C^{12}H^{14}Az^4O^4$.
At... $C^6H^{14}.Az^4O^2 = C^2O^2\begin{cases}AzH.Az(CH^3)^2\\AzH.Az(CH^3)^2\end{cases}$.

SYN. — *Oxalylhydrazine tétraméthylée.*

On fait réagir l'éther oxalique et la diméthylhydrazine (Renouf).

Cristaux plats, fusibles à 220 degrés, très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

OXALLYL-ÉTHYLHYDRAZINE.

Éq... $C^{12}H^{14}Az^{4}O^{4}$.
At... $C^{6}H^{14}Az^{4}O^{2} = C^{2}O^{2}(AzH.AzH.C^{2}H^{5})^{2}$.

Syn. — *Oxylylhydrazine diéthylée, Oxalyldiéthyldrazine.*

Composé formé par l'éther oxalique et une solution aqueuse concentrée, obtenue à froid, d'éthylhydrazine (Fischer).

Fines aiguilles, fusibles à 204 degrés. Le point de fusion différencie ce corps de son isomère, l'oxallyldiméthilhydrazine.

Voy. *Alcalis artificiels*, p. 103.

OXALLYL-DIÉTHYL-NITROSOHYDRAZINE.

Éq... $C^{12}H^{12}Az^{6}O^{8}$.
At... $C^{6}H^{12}Az^{6}O^{4} = C^{2}O^{2}\begin{cases} C^{2}H^{5}.Az^{2}H.AzO \\ C^{2}H^{5}.Az^{2}H.AzO. \end{cases}$

Ce corps se sépare quand on ajoute du nitrite de soude à une solution d'oxallyldiéthylhydrazine dans l'acide sulfurique étendu (Fischer).

Il cristallise en prismes fins, fusibles à 144-145 degrés en décomposant.

Voy. *Alcalis artificiels*, p. 103.

SULFOXAMIDE.

Éq... $C^{4}H^{4}Az^{2}S^{2}O^{2}$.
At... $C^{2}H^{4}Az^{2}SO = AzH^{2}.CO.CS.AzH^{2}$.

Syn. — *Thioxamide.*

Cet amide représente de l'oxamide dans lequel O^{2} a été remplacé par S^{2}. Il se forme par action de l'ammoniaque alcoolique sur l'éther éthylthioxamique (Weddige).

Il cristallise dans l'alcool en petits cristaux jaune-citron, peu solubles dans l'eau et dans l'alcool froid, facilement solubles dans l'alcool bouillant. L'ammoniaque décompose facilement ce corps, même à froid.

Le *dérivé méthylé* :

At... $AzH(CH^{3})CO\ CS.AzH^{2}$,

se forme quand on remplace dans la réaction de formation l'ammoniaque par la méthylamine alcoolique.

C'est un corps en prismes jaunes.

Le *dérivé éthylé :*

$$At... AzH(C^2H^5)CO.CS.AzH^2,$$

est en petites aiguilles cristallines jaunes.

D'autres composés, qui sont en réalité des *sulfhydrates de cyanogène*, trouvent place ici. Ils ont été décrits ailleurs (voy. *Ency. chim.*, t. II. Métalloïdes, 2e sect., 2e fasc. *Cyanogène*, par M. Joannis, p. 260. Voyez également Gay-Lussac, *Ann. de chim. et de phys.* [2], t. XCV, p. 136; Wöhler, *Poggendorf's Ann.*, t. III, p. 177; Wöhler, Liebig, *ibid.*, t. XXIV, p. 167; Völckel, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. XXXVIII, p. 315).

Remarquons cependant le *sulfodiéthyloxamide* ou *dithiodiéthyloxamide :*

$$Éq... C^{12}H^{12}Az^2S^4,$$
$$At... C^6H^{12}Az^2S^2 = C^2S^2(AzH.C^2H^5)^2,$$

qui se forme quand on dirige un courant de gaz sulfhydrique sec dans une solution benzinique du chlorure qui se forme par action du pentachlorure de phosphore sur le diéthyloxamide. On doit faire passer le gaz sulfhydrique aussi longtemps qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique.

Il cristallise dans l'alcool en lamelles, fusibles à 54 degrés (Wallach, Pirath, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XII, p. 1064).

Traité par le bromure d'éthyle et l'éthylate de sodium, ce composé donne un produit qui paraît être

$$At... (C^2S^2)(C^2H^5)^2Az^2(C^2H^5)^2.$$

(Wallach et Pirath, *loc. cit.*)

ACIDE OXAMIQUE.

$$Éq... C^4H^3AzO^6.$$
$$At... C^2H^3Az.O^3 = C^2O^2\left\langle\begin{matrix}OH\\AzH^2.\end{matrix}\right.$$

L'acide oxamique dérive de l'acide oxalique bibasique et d'une seule molécule d'ammoniaque. C'est le premier acide amidé, ou mieux le premier amide acide qui ait été connu : il a été préparé par Balard en 1842, en soumettant à l'action ménagée de la chaleur l'oxalate acide d'ammoniaque.

Formation. — L'acide oxamique se forme :

1° Par action ménagée de la chaleur sur l'oxalate acide d'ammoniaque (Balard) :

$$\underbrace{C^4H^2O^8.AzH^3}_{\text{Oxalate acide d'ammoniaque.}} - H^2O^2 = \underbrace{C^4H^3AzO^6.}_{\text{Acide oxamique.}}$$

2° En petite quantité, dans la distillation de l'oxalate neutre d'ammoniaque ;

3° En traitant une solution aqueuse bouillante d'oxaméthane par l'ammoniaque ;

4° En faisant bouillir pendant longtemps l'oxamide avec une grande quantité d'eau ammoniacale, d'où résulte une formation d'oxamate d'ammoniaque. Le rendement est faible (Toussaint) :

$$C^4H^4Az^2O^4 + H^2O^2 = C^4H^3AzO^6.AzH^3 ;$$

5° A l'état de sel ammoniacal, quand on dirige du gaz ammoniac en excès dans une solution alcoolique froide d'éther oxalique (Coppet) ;

6° Par oxydation au moyen du permanganate de potasse de la glycollamine. Il se forme en même temps du gaz carbonique et de l'acide oxalique (Engel).

Préparation. — 1° On le prépare en chauffant au bain d'huile, vers 220 degrés, l'oxalate acide d'ammoniaque, pendant deux à trois heures. Ce sel se décompose alors en donnant de l'eau, des gaz oxyde de carbone et acide carbonique, en même temps qu'il se condense dans le récipient beaucoup d'acide formique et un peu d'oxamide. Plus tard, il se produit du cyanure d'ammonium et du carbonate d'ammoniaque : c'est là l'indice de la fin de la réaction. On a alors un résidu d'où l'eau froide extrait une matière acide en laissant de l'oxamide insoluble. Cette solution acide, si elle n'est pas trop étendue, donne avec les sels de chaux ou de baryte un précipité d'oxamate de chaux ou de baryte. Ce précipité est cristallin et peut être purifié par une nouvelle cristallisation.

L'oxamate de baryte, traité par une quantité équivalente d'une solution très étendue d'acide sulfurique, donne, après filtration, une solution qui par évaporation spontanée laisse cristalliser l'acide oxamique.

2° On peut utiliser aussi l'action de l'ammoniaque aqueuse et bouillante sur l'oxamide. Par concentration et refroidissement, la liqueur dépose de l'oxamate d'ammoniaque qu'on additionne d'acide chlorhydrique concentré. Après douze heures de contact, on sépare l'acide oxamide qui a cristallisé et on le lave à l'eau froide.

Propriétés. — L'acide oxamique constitue une poudre cristalline incolore, difficilement soluble dans l'eau froide. 1 partie se dissout dans 71 parties d'eau à 14 degrés, et dans 58 parties d'eau à 17 ou 18 degrés. Il est presque insoluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Cet amide acide est assez rapidement transformé par l'eau à l'ébullition en oxalate acide d'ammoniaque ; c'est là, du reste, une réaction commune à tous les amides.

L'acide oxamique fond à 173 degrés, en se décomposant en eau, oxamide, acide formique et acide carbonique (Toussaint).

Les alcalis transforment rapidement l'acide oxamique en oxalate.

Conformément à la théorie, ce corps est un acide monobasique, et, à ce titre, est susceptible de donner des sels.

Oxamates métalliques.

Oxamate d'ammoniaque :

$C^4H^3AzO^6.AzH^3$.

Pour l'obtenir, il convient de faire bouillir le sel de baryte avec une quantité proportionnelle de sulfate d'ammoniaque dissous. Après séparation du sulfate de baryte formé, on obtient par évaporation l'oxamate d'ammoniaque à l'état de petits prismes groupés en étoiles et se formant bien dans l'eau.

Ces prismes sont du système clinorhombique (de Sénarmont).

A basse température ils cristallisent avec $1/2\ H^2O^2$ (Engström).

Oxamate de potasse. — Sel contenant 1 molécule d'eau.

Oxamate de soude. — Sel contenant 1/2 molécule d'eau.

Oxamate de baryte :

Éq... $C^4H^3BaAzO^6 + 3HO$.
At... $(C^2H^2AzO^3)^2Ba + 3H^2O$.

Cristaux perdant leur eau à 150 degrés et solubles, quand ils sont anhydres, dans 537 parties d'eau à 13 degrés et 25,6 parties à 100 degrés.

Ce sel est utilisé pour préparer l'acide oxamique.

Oxamate de chaux :

Éq... $C^4H^2CaAzO^6 + 4HO$.
At... $(C^2H^2AzO^3)^2Ca + 4H^2O$.

Le sel anhydre est soluble à 13 degrés dans 638 parties d'eau et dans 24,6 parties d'eau bouillante (Engström).

Oxamate de magnésie :

Éq... $C^4H^2MgAzO^6 + 3HO$.
At... $(C^2H^2AzO^3)^2Mg + 3H^2O$.

Sel soluble dans 54,7 parties d'eau à 14 degrés et 4,98 parties d'eau bouillante (Engström).

Oxamates de fer. — *Oxamate ferreux*, $C^4H^2FeAzO^6 + HO$. — Sel en cristaux jaunes microscopiques.

Oxamate ferrique. — L'acide oxamique dissout l'oxyde ferrique, mais la solution se décompose à la lumière en donnant un précipité jaune.

Oxamate de nickel :

$$\text{Éq...}\ C^4H^2NiAzO^6 + HO.$$
$$\text{At...}\ (C^2H^2AzO^3)^2Ni + H^2O.$$

Sel cristallisant hydraté avec 1 molécule d'eau pour la formule en atomes, d'après Bacalogli.

Oxamate de cuivre :

$$C^4H^2CuAzO^6 + HO.$$

Sel obtenu par double décomposition, sous forme de petits grains bleus. Il est peu soluble dans l'eau.

Oxamates de mercure. — Les deux sels sont des précipités blancs qui se forment en additionnant l'oxamate d'ammoniaque d'un sel mercureux ou d'un sel mercurique.

Oxamate de nickel, $C^2H^2NiAzO^6 + HO$. — Grains vert clair, peu solubles dans l'eau, même à chaud.

Oxamates de plomb. — *Oxamate neutre,* $C^4H^2PbAzO^6 + HO$. — Cristaux qui se forment par action de l'oxamate d'ammoniaque sur un sel neutre soluble de plomb. Ces cristaux sont peu solubles dans l'eau froide, plus solubles à chaud, et résistent à une température de 175 degrés.

Oxamate basique, $C^4H^2PbAzO^6.PbO$. — Il se forme par action de l'oxamate d'ammoniaque sur l'acétate basique de plomb. On chauffe la solution à 100 degrés, on laisse refroidir, on sépare le précipité et on le lave.

Oxamate d'argent :

$$C^4H^2AgAzO^6.$$

Sel cristallisé en aiguilles. Il s'obtient comme les précédents par double décomposition. On traite par l'azotate d'argent une solution, soit d'oxamate d'ammoniaque, soit d'oxamate de baryte. Il se forme un magma gélatineux qui, si l'on attend, devient opaque. Le précipité se dissout complètement par échauffement, et par refroidissement se dépose en aiguilles cristallines soyeuses. Mais ces cristaux sont très altérables; à leur surface l'argent se réduit peu à peu et ils noircissent à la lumière (Balard).

DÉRIVÉS ALCOOLIQUES DE L'ACIDE OXAMIQUE.

Les combinaisons de l'acide oxalique avec un seul équivalent d'amine ou d'éther ammoniacal donnent des corps comparables à l'acide oxamique. Ces corps sont des amides secondaires, *acides alcalamidés :* soit la combinaison de l'acide

oxalique et de l'éthylamine, moins une molécule d'eau. Ces corps sont qualifiés acides; tel est l'acide éthyloxamique qui par hydratation régénère de l'oxalate d'éthylamine.

Les composés isomères résultant du remplacement de H acide par le résidu alcoolique sont dits *améthanes* ou éthers oxamiques.

Les atomistes représentent ces corps par les formules graphiques suivantes :

Acide éthyloxamique	Oxyaméthane ou éther éthyloxamique
CO.OH | $CO.AzH.C^2H^5$.	$CO.OC^2H^5$ | $CO.AzH^2$.

L'éther éthyloxamique par hydratation régénère de l'ammoniaque et de l'alcool et non de l'éthylamine, comme son isomère.

On peut décrire d'abord les améthanes ou éthers.

ÉTHER MÉTHYLOXAMIQUE.

Éq... $C^6H^5AzO^6$.
At... $C^3H^5AzO^3 = C^2H^2AzO^3CH^5$.

Syn. — *Oxaméthylane, Oxamate de méthyle.*

On fait réagir le gaz ammoniac sur de l'éther diméthyloxalique fondu (Dumas, Péligot).

ÉTHER ÉTHYLOXAMIQUE.

Éq... $C^8H^7AzO^6$.
At... $CH^{47}AzO^3 = C^2H^2AzO^3.C^2H^5$.

Syn. — *Oxaméthane, Oxamate d'éthyle.*

Formation. — On fait passer un courant de gaz ammoniac à travers l'oxalate d'éthyle (Dumas, Boullay).

On fait réagir l'éther diéthyloxalique et l'ammoniaque alcoolique (Weddige).

Préparation. — Après passage du courant d'ammoniaque, la matière, qui primitivement s'était échauffée, finit par se solidifier. On dissout alors la masse dans l'alcool bouillant, on filtre et on laisse cristalliser.

Ou encore on dissout l'éther, 1 molécule, dans deux à trois fois son volume d'alcool, et à zéro on ajoute 1 molécule d'ammoniaque en solution alcoolique. On évapore, on purifie le produit par cristallisation dans l'alcool.

Propriétés. — Corps cristallisé en beaux feuillets rhombiques, incolores, onctueux, fusibles à 110, à 114-115 degrés (Wallach), distillables à 220 degrés. Densité de vapeur : 4,056.

Les cristaux sont très solubles dans l'eau et l'alcool chauds.

Ils sont du système orthorhombique. Formes : m, e^1, g^1, g^3. Angles : $e^1g^1 = 125°33'$; $mg^1 = 132°43'$; $g^1g^3 = 151°34'$.

L'eau chaude transforme l'oxaméthane en alcool et oxalate d'ammoniaque; l'ammoniaque en alcool et oxamide, ou en alcool et oxamate d'ammoniaque. Les alcalis fixes en chassent l'ammoniaque en donnant des éthyloxalates.

L'anhydride phosphorique, ou le perchlorure de phosphore, donnent de l'éther éthylcyanoformique ou cyanocarbonate d'éthyle $C^2.C^2Az.C^4H^5.O^4$. Il y a formation d'oxychlorure de phosphore et d'acide chlorhydrique, dans le cas du perchlorure de phosphore.

Mais Wallach a pu, en étudiant cette réaction, obtenir un corps intermédiaire :

$$\text{At}\ldots\ CO^2C^2H^5 - CCl^2.AzH^2,$$

qui, par perte d'acide chlorhydrique, fournit de l'éther cyanocarbonique. Quand on fait le mélange de perchlorure de phosphore et d'oxaméthane, la masse finit par se liquéfier; par addition d'éther de pétrole, des cristaux blancs déposent et répondent à la formule indiquée. Cependant ce corps n'est pas absolument pur, vu son instabilité. Il a été nommé *chlorure d'oxaméthane*. Chauffé, il donne du cyanocarbonate d'éthyle; chauffé faiblement, il donne un nouveau chlorure en cristaux blancs, qui pour Wallach est

$$\text{At}\ldots\ CO^2.C^2H^5 - CCl{:}AzH.$$

L'essence de pétrole a retenu, et laisse déposer au bout de quelque temps un *composé phosphoré*, $C^8H^6Cl^4O^6PAz$, dont la constitution n'est pas élucidée (Wallach, *Liebig's Annalen*, t. CLXXXIV, p. 8).

Le chlorure d'oxaméthane, traité par l'alcool benzylique, en évitant la présence de l'eau, donne une masse cristalline qui, reprise par l'alcool, y cristallise de nouveau sous forme d'aiguilles blanches, fusibles à 134-135 degrés, de formule $C^{18}H^9AzO^6$.

L'alcool isobutylique donne un composé de formule $C^{12}H^{11}AzO^6$.

Cristaux blancs, fusibles à 89-90 degrés.

Avec l'alcool amylique de fermentation on a $C^{14}H^{13}AzO^6$.

Cristaux fusibles à 92-93 degrés.

Avec le phénol on a $C^{16}H^7AzO^6$, fusible à 132 degrés (Wallach et Liebmann).

Oxamate d'éthyle bichloré :

$$\text{Éq}\ldots\ C^8H^5Cl^2AzO^6.$$

$$\text{At}\ldots\ \begin{matrix} CO.AzH^2 \\ | \\ CO.OC^2H^3Cl^2. \end{matrix}$$

C'est le chlorure d'oxaméthane dont on vient de parler. On sait qu'il se forme quand on fait réagir molécules égales d'oxaméthane et de perchlorure de phos-

phore (Wallach). Avec de la ligroïne (2 vol. environ) on enlève l'oxychlorure de phosphore formé.

C'est un composé cristallisable très instable, qui avec l'eau abandonne de l'acide chlorhydrique et se transforme en oxaméthane. Par la chaleur, il se dédouble en acide chlorhydrique et éther cyanoformique.

Oxamate d'éthyle perchloré :

Éq... $C^8H^2Cl^5AzO^6$.

At... $\begin{matrix} CO.AzH^2 \\ | \\ CO.OC^2Cl^5 \end{matrix}$.

Ce corps, nommé aussi chloroxaméthane et chloroxéthamide, est abolument comparable à l'oxaméthane.

Formation. — Il se forme en partant de l'oxalate d'éthyle perchloré sur lequel on fait agir le gaz ammoniac :

$$C^4(C^4Cl^5)^2O^8 + 2AzH^3 = \underbrace{C^4H^2(C^4H^5)AzO^6}_{\text{Chloroxaméthane.}} + \underbrace{C^4H^2Cl^3AzO^2}_{\text{Trichloracétamide.}} + 2HCl.$$

Préparation. — On fait agir le gaz ammoniac sec sur l'oxalate d'éthyle perchloré en poudre, le mélange s'échauffe ; il se dégage une odeur très désagréable et des cristaux plats et brillants se subliment. On dissout le tout dans l'eau bouillante qui, par refroidissement, dépose la chloroxaméthane et conserve en dissolution du chlorure d'ammonium.

Propriétés. — Aiguilles ou cristaux rhombiques plats, fusibles à 134 degrés, facilement solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'eau froide.

Mis dans l'ammoniaque, cet amide s'y dissout en quelques jours et donne du perchloréthyloxamate d'ammoniaque :

$$C^8H(AzH^4)Cl^5AzO^6.$$

Oxamate de propyle.

Éq... $C^{10}H^9AzO^6$.

At... $C^5H^9AzO^3 = C^2H^2AzO^3.C^3H^7$.

Composé obtenu par Cahours en traitant l'oxalate de propyle par l'ammoniaque.

C'est un composé cristallin (*Comptes rend.*, t. LXXVII, p. 745).

Oxamate d'isobutyle.

Éq... $C^{12}H^{11}AzO^6$.
At... $C^6H^{11}AzO^3 = C^2H^2AzO^3.C^4H^9$.

Obtenu par Cahours avec l'oxalate d'isobutyle et l'ammoniaque.

Il cristallise en prismes, dont le point de fusion est 89-90 degrés (Wallach et Liebmann).

Oxamate d'isoamyle.

Éq... $C^{14}H^{13}AzO^6$.
At... $C^7H^{13}AzO^3 = C^2H^2AzO^3.C^5H^{11} = \begin{array}{l} CO.AzH^2 \\ | \\ CO.OC^5H^{11}. \end{array}$

On fait agir l'ammoniaque gazeuse ou en solution alcoolique sur l'oxalate d'amyle (Balard). Corps soluble dans l'alcool, en petits cristaux fusibles à 92-93 degrés. L'eau bouillante le transforme en acide oxamique et alcool amylique.

Oxamate d'allyle.

Éq... $C^{10}H^7AzO^6$.
At... $C^5H^7AzO^3 = C^2H^2AzO^3.C^3H^5 = \begin{array}{l} CO.AzH^2 \\ | \\ CO.OC^3H^5. \end{array}$

On l'obtient en ajoutant de l'ammoniaque par petites portions à l'oxalate d'allyle, jusqu'à ce qu'il commence à se former de l'oxamide.

La solution filtrée donne par évaporation de magnifiques cristaux solubles dans l'alcool (Cahours et Hofmann).

ACIDE MÉTHYLOXAMIQUE.

Éq... $C^6H^5AzO^6$.
At... $C^3H^5AzO^3 = AzH.CH^3.C^2O^2.OH$.

Cet acide est isomère avec l'oxaméthylane ou oxamate de méthyle.

Formation. — 1° On chauffe à 160 degrés l'oxalate acide de méthylamine (Wurtz).

2° On traite la caffoline par le ferricyanure de potassium et la potasse. Il est alors accompagné de méthylurée (E. Fischer).

3° On oxyde le méthylpseudolutidostyrile par le permanganate de potasse (Hantzsch).

Préparation. — Si l'on prépare ce corps avec l'oxamate de méthylamine, il est bon d'ajouter un excès d'acide oxalique, afin d'éviter la formation de dimé-

thyloxamide. L'acide méthyloxamique formé se volatilise partiellement; on reprend donc par de l'eau chaude et du carbonate de chaux ce qui s'est sublimé et le résidu. On a un dépôt de méthyloxamate de chaux et de diméthyloxamide. Le précipité étant séché et chauffé, on volatilise le diméthyloxamide, puis on purifie le méthyloxamate de chaux par cristallisation. Ce sel a pour formule $C^6H^4CaAzO^6$.

Wallach conseille de décomposer l'éther éthylméthyloxamique par un lait de chaux (Wallach, *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, t. CLXXXIV, p. 67).

Propriétés. — Corps fondant à 140 degrés (W.), à 145-146 degrés (H.), volatil avec la vapeur d'eau.

En tant qu'acide il donne des sels qui ont été étudiés spécialement par Fischer, Maly et Hintereger.

Méthyloxamates.

Sel de potasse :

$$C^6H^4KAzO^6.$$

Cristaux très solubles dans l'eau et peu solubles dans l'alcool.

Sel de chaux :

$$C^6H^4CaAzO^6.$$

Sel cristallisant en aiguilles par refroidissement de sa solution dans l'eau bouillante, alors il est anhydre; par évaporation de sa solution aqueuse froide, on a des tables ou des prismes renfermant 3 équivalents d'eau pour la formule en équivalent et $3H^2O^2$ pour la formule en atomes.

Sel de baryte :

$$C^6H^4BaAzO^6 + H^2O^2.$$

Petits cristaux octaédriques brillants, peu solubles dans l'eau froide, insolubles dans l'alcool.

Sel de cuivre. — L'acide versé dans une solution chaude et neutre de sulfate cuivrique donne un précipité cristallin, bleu clair.

Des sels rapprochons l'éther éthylique de cet acide.

Éther éthylméthyloxamique.

$$\text{Éq...}\ C^6H^4AzO^6.C^4H^5.$$

$$\text{At...}\ C^3H^4AzO^3.C^2H^5 = \begin{matrix} CO.AzHCH^3 \\ | \\ CO^2.C^2H^5. \end{matrix}$$

Il se forme quand on fait réagir la méthylamine en solution alcoolique sur l'éther oxalique. Liquide bouillant à 242-243 degrés, miscible à l'eau et à

l'alcool; donnant avec l'eau de chaux le monométhyloxamate de chaux, fusible vers 140 degrés.

ACIDE DIMÉTHYLOXAMIQUE.

Éq... $C^8H^7AzO^6$.
At... $C^4H^7AzO^3 = Az(CH^3)^2.C^2O^2.OH$.

Le *sel de chaux* de cet acide a pour formule :

$$C^8H^6CaAzO^6 \text{ à } 150°.$$

Il est en croûtes cristallines, très solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool (Duvillier, Buisine, *Ann. de chimie et de phys.* [5], t. XXIII, p. 515).

ACIDE ÉTHYLOXAMIQUE.

Éq... $C^8H^7AzO^6$.
At... $C^4H^7AzO^3 = AzH(C^2H^5).C^2O^2.OH$.

Formation. — 1° On chauffe quelque temps à 180 degrés un mélange d'oxalate d'éthylamine avec un excès d'acide oxalique (Wurtz) :

$$C^4H^2O^8.C^4H^7Az = C^8H^7AzO^6 + H^2O^2.$$

2° On fait réagir l'éther oxalique et l'éthylamine (Heintz).

Préparation. — Il est commode de préparer cet acide avec l'éther éthylique de l'acide éthyloxamique. Cet éther est traité par un lait de chaux : on agite bien le mélange, on sursature ensuite par l'acide chlorhydrique et l'on agite avec de l'éther (Wallach).

Propriétés. — Tables cristallines à six pans, fusibles à 120 degrés, sublimables, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Une solution de potasse, si elle est concentrée, le décompose, même à froid, en éthylamine, tandis que l'ammoniaque, même à chaud, ne le décompose point.

Les principaux sels de cet acide sont les sels de chaux et de baryte.

Le *sel de chaux* est :

$$C^8H^6CaAzO^6.$$

Il cristallise hydraté : tantôt avec 1 molécule d'eau (Heintz), tantôt, quand l'évaporation a été faite très lentement, avec 2 molécules d'eau. Pour la formule atomique, on aurait dans le premier cas $2H^2O$, dans le second $4H^2O$.

Ce sel est à peu près insoluble dans l'alcool, aussi bien à chaud qu'à froid ; 100 parties d'eau à 17°,5 en dissolvent 3,17 parties.

Le *sel de baryte* renferme 1 équivalent d'eau, ou, pour la formule atomique, 1 molécule.

L'éther éthylique de cet acide, ou *éthyloxaméthane*,

$$\text{Éq... } C^{12}H^{11}AzO^{6},$$

$$\text{At... } C^{6}H^{11}AzO^{3} = C^{4}H^{6}AzO^{3}.C^{2}H^{5} = \begin{array}{l} CO.AzH.C^{2}H^{5} \\ | \\ CO^{2}.C^{2}H^{5}, \end{array}$$

résulte de l'action de l'éthylamine en solution alcoolique concentrée sur l'éther oxalique.

C'est un liquide bouillant à 244-246 degrés, miscible à l'eau et à l'alcool, que l'eau chaude décompose en régénérant de l'alcool et l'acide éthyloxamique.

Le perchlorure de phosphore, en présence de ligroïne, transforme l'éthyloxaméthane en *éthyloxaméthane bichlorée* $C^{12}H^{11}Cl^{2}AzO^{4}$:

$$\text{At... } C^{2}H^{5}O.CO.CCl^{2}.AzH(C^{2}H^{5}),$$

cristallisée en aiguilles ou en prismes, fusibles vers 50 degrés; décomposables par la chaleur, un peu au-dessus de 100 degrés, en éther chlorhydrique et gaz carbonique. L'eau donne de l'éthyloxaméthane et l'ammoniaque de l'éthyloxamide.

ACIDE DIÉTHYLOXAMIQUE.

$$\text{Éq... } C^{12}H^{11}AzO^{6}.$$

$$\text{At... } C^{6}H^{11}AzO^{3} = Az(C^{2}H^{5})^{2}.C^{2}O^{2}.OH.$$

Formation. — On peut concevoir l'existence d'un acide diéthyloxamique, lequel, combiné à l'alcool ordinaire avec élimination de $H^{2}O^{2}$, donnerait un éther, l'éther diéthyloxamique (ou diéthyloxamate d'éthyle) $C^{16}H^{15}AzO^{6}$. Cet éther a été obtenu par M. Hofmann en faisant réagir l'éther oxalique sur la diéthylamine.

De cet éther on dégagera l'acide.

Préparation. — Wallach donne le procédé de préparation suivant : à de l'éther éthyldiéthyloxamique en présence d'alcool, on ajoute 23 parties de sodium dans 173 parties d'alcool absolu; puis on évapore à sec. On dissout le résidu de la réaction dans peu d'eau, et l'on précipite à froid la liqueur par 110 à 120 parties d'acide chlorhydrique à 33 pour 100. Le précipité est séparé et essoré à la trompe. On le fait cristalliser dans l'eau. On peut enlever à la solution aqueuse l'acide qu'elle retient en l'agitant avec de l'éther.

Propriétés. — Prismes rhombiques obliques, fusibles de 99 à 101 degrés, facilement solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le perchlorure de phosphore à basse température donne un chlorure de l'acide diéthyloxamique :

$$Az(C^4H^5)^2.C^4O^4.Cl,$$

tandis qu'à chaud on a du gaz carbonique et du chlorodiéthylformamide.

Cet acide est monobasique ; le *sel de chaux* retient 1 molécule d'eau, ou 2 molécules pour la formule atomique. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool bouillant (Duvivier, Buisine).

L'*éther éthylique* de cet acide, éther dont on a indiqué les conditions de formation et qui a servi à préparer l'acide, a pour formule $C^{16}H^{15}AzO^6$. C'est un liquide bouillant à 250-254 degrés (Hofmann).

Les alcalis le décomposent en acide oxalique, alcool et diéthylamine; l'ammoniaque alcolique donne une substance isomère du diéthyloxamide. Une température de 200 degrés en présence de diéthylamine fournit du diéthylformamide.

ACIDE ISOPROPYLOXAMIQUE.

Éq... $C^{10}H^9AzO^6$.
At... $AzH(C^3H^7).C^2O^2.OH$.

Ce composé se forme dans des conditions comparables à celles dans lesquelles les acides méthyloxamique et éthyloxamique prennent naissance.

ACIDE ACÉTYLOXAMIQUE.

Éq... $C^8H^5AzO^8$.
At... $C^4H^5AzO^4 = AzH(C^2H^3O).C^2O^2.OH$.

On obtient l'éther éthylique de cet acide en faisant réagir le chlorure éthyloxalique $C^4.C^4H^5.O^4.Cl$, et l'acétamide (Ossikowski, Barbaglia), ou l'oxaméthane et le chlorure acétique à 120-130 degrés (Kretschmar, Salomon).

Aiguilles fusibles à 54 degrés, très solubles dans l'alcool et dans l'éther, décomposables par la potasse alcoolique en alcool éthylique, acide oxalique, acide acétique et ammoniaque.

ÉTHER ÉTHYLOXALO-OXAMIQUE.

Éq... $C^{16}H^{11}AzO^{12}$.
At... $AzH(C^2O^2.OC^2H^5)^2$.

On chauffe en tube scellé à 130 degrés le chlorure $C^4.C^4H^5.O^4Cl$ et l'oxaméthane (Salomon).

Il cristallise dans l'éther en fines aiguilles, fusibles à 67 degrés. C'est un corps décomposable facilement; l'ammoniaque alcoolique en sépare de l'oxamide; avec la potasse alcoolique, on a de l'éthyloxalate de potasse (Salomon).

ACIDE OXALYLHYDROXAMIQUE.

Éq... $C^4H^4Az^2O^8$.
At... $C^2H^4Az^2O^4 = C^2O^2(AzH.OH)^2$.

SYN. — *Acide oxalohydroxamique, Acide oxalhydroxamique; Hydroxyloxamide.*

Préparation. — A une solution alcoolique bouillante d'hydroxylamine maintenue en excès, on ajoute de l'éther oxalique; on laisse refroidir après une minute d'ébullition. Des lamelles minces se déposent; c'est un sel de l'acide et de l'hydroxylamine. On met en liberté l'acide en traitant par l'acide chlorhydrique étendu, et on le purifie par cristallisation dans l'eau bouillante.

Propriétés. — Prismes microscopiques, terminés par des faces pyramidales. Corps inaltérable dans l'eau bouillante, mais décomposable par la potasse, même étendue, à l'ébullition. L'acide chlorhydrique chaud régénère, à la longue, l'acide oxalique et l'hydroxylamine. L'acide azotique le détruit partiellement.

Chauffé à 105 degrés, cet acide détone.

Constitution de l'hydroxylamide. — Cette constitution est analogue à celle de l'oxamide (Lossen).

En atomes: $C^2O^2 \begin{cases} AzH.OH \\ AzH.OH \end{cases}$

est comparable à : $\underbrace{C^2O^2 \begin{cases} AzHH \\ AzHH. \end{cases}}_{\text{Oxamide.}}$

Mais quelle est la formule vraie? Est-ce simplement $C^2O^2(AzH.OH)^2$ ou cette même formule deux fois, trois fois? Peut-être la formule doit-elle être triplée, si l'on considère la composition du sel de baryte. Mais l'examen des autres sels nous montre que cet acide se conduit tantôt comme un acide monobasique; c'est le cas des sels de potassium et de sodium; tantôt comme un acide bibasique, c'est le cas des sels de calcium, de zinc et des métaux en général.

De prime abord, on ne trouve point dans l'hydroxyloxamide des groupements acides; mais, en réalité, le groupement que les atomistes considèrent comme constituant la fonction acide, c'est-à-dire COOH, est remplacé par CO.AzH.OH, et l'hydrogène de l'hydroxyle conserve vraisemblablement, comme les faits le démontrent, la propriété d'être remplaçable facilement et directement par des métaux.

OXALHYDROXAMATES.

Les oxalhydroxamates alcalins sont des sels acides; les autres sont des sels neutres; le sel de baryte est un sel spécial.

Les sels alcalins sont solubles.
Les autres sont insolubles.
Tous ces sels détonnent avec violence par la chaleur.

Sel d'hydroxylamine, $C^4H^4Az^2O^8.AzH^3O^2$. — Cristaux lamellaires.

Sel de potasse, $C^4H^3KAz^2O^8$. — On l'obtient par neutralisation directe de l'acide. Il cristallise en mamelons dans l'eau bouillante.

Sel de soude, $C^4H^3NaAz^2O^8$. — Tables microscopiques.
On n'a point obtenu les sels dipotassique et disodique.

Sel de baryte, $C^4H^2Ba^2Az^2O^8 + (C^4H^3Az^2O^8)^2Ba^2 = C^{12}H^8Ba^4Az^6O^{24}$. — Quel que soit le procédé suivi, on a toujours obtenu ce même sel. Il est en cristaux lenticulaires réunis en croix ou en rosettes.

Sel de chaux, $C^4H^2Ca^2Az^2O^8$. — Précipité volumineux, se réunissant en une poudre cristalline.

Sel de zinc, $C^4H^2Zn^2Az^2O^8$. — Mêmes caractères que le sel précédent.

Sel d'argent, $C^4H^2Ag^2Az^2O^8$. — Précipité blanc, détonant au-dessous de 100 degrés.

Acide isomère. — Un autre acide de même formule se produit quand on emploie un excès d'éther oxalique (Lossen, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CL, p. 314; *Zeitsch. f. Chem.*, nouv. sér., t. III, p. 129; *Bull. de la Soc. chim.*, t. VIII, p. 117; t. XII, p. 355).

Dérivés sulfurés.

ACIDE THIOXAMIQUE.

Éq... $C^4H^3AzS^2O^4$.
At... $C^2H^3AzSO^2 = AzH^2.CS.COOH$.

Syn. — *Acide sulfoxamique.*

L'acide n'a pas été obtenu à l'état de liberté; quand on tente de le dégager d'un de ses sels ou d'un de ses éthers, il se décompose : un sel additionné d'acide précipite immédiatement du soufre. On pourrait indiquer les conditions de formation à propos de la préparation d'un des éthers de cet acide ou l'indiquer en considérant la formation d'un éther quelconque.

Étant donné un cyanocarbonate alcoolique, soit le cyanocarbonate d'éthyle, éther cyanoformique, on y dirige du gaz sulfhydrique bien sec; dans le liquide, on ajoute alors quelques gouttes d'ammoniaque alcoolique. On sature de nouveau par l'acide sulfhydrique.

Le liquide donne alors un produit solide, une espèce de bouillie, qui est de l'éther thioxamique (éther éthylthioxamique dans le cas présent) :

$$C^2.C^2Az.C^4H^5.O^2 + H^2S^2 = C^4H^2(C^4H^5)AzS^2O^4.$$

La potasse ou la soude concentrée transforment cet éther en alcool et en thioxamate de potasse ou de soude. L'addition d'un acide au sel alcalin met l'acide thioxamique en liberté, mais il se détruit en précipitant du soufre.

Le *sel de potasse* cristallise en longues aiguilles solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool absolu.

La plupart des sels sont peu solubles ou insolubles dans l'eau; on les prépare avec le sel de potasse. Les sels sont peu stables. La solution aqueuse du sel de potasse se décompose par l'évaporation (Weddige, *Jour. für prakt. Chem.* [2], t. IX, p. 133; t. X, p. 200; *Bull. de la Soc. chim.*, t. XXII, p. 169; t. XXIII, p. 105).

ÉTHER MÉTHYLIQUE.

Éq... $C^6H^5AzS^2O^4$.

At... $CO.OCH^3$ | $CS.AzH^2$.

Il est formé par action de l'hydrogène sulfuré sur le cyanocarbonate de méthyle. Il cristallise en lamelles jaunes, fusibles à 86 degrés, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

ÉTHER ÉTHYLIQUE.

Éq... $C^8H^7AzS^2O^4$.

At... $CO.OC^2H^5$ | $CS.AzH^2$.

Il est formé par action du gaz sulfhydrique sur le cyanocarbonate d'éthyle en présence d'un peu d'ammoniaque (voy. ACIDE THIOXAMIQUE).

Prismes jaunes, fusibles à 63-64 degrés. Chauffé en solution alcoolique, avec de l'oxyde de plomb hydraté, cet éther donne du cyanocarbonate d'éthyle; avec l'iodure de méthyle, on a un composé cristallin blanc.

A 100 degrés, il donne de l'oxaméthane en présence de chlorocarbonate d'éthyle :

$$C^8H^7AzS^2O^4 + C^2Cl(C^4H^5)O^4 = AzH^2.C^2O^2.C^2O^4.C^4H^5 + C^4H^5Cl + C^2S^2O^2 (?).$$

ÉTHER ISOBUTYLIQUE.

Éq... $C^{12}H^{11}AzS^2O^4$.

At... $\begin{array}{l} CO.OC^4H^9 \\ | \\ CS.AzH^2. \end{array}$

Prismes ou longues aiguilles jaune-citron, fusibles à 58 degrés.

NITRILE OXALIQUE OU CYANOGÈNE.

Éq... C^4Az^2.

At... $C^2Az^2 = \begin{array}{l} C \equiv Az \\ | \\ C \equiv Az. \end{array}$

Le nitrile oxalique, en tant que nitrile, doit être représenté atomiquement par $\begin{array}{l} C \equiv Az \\ | \\ C \equiv Az \end{array}$. Ce nitrile est identique avec le cyanogène. En effet, par hydratation, soit qu'on parte du corps gazeux obtenu en déshydratant l'oxamide,

$$C^4H^4Az^2O^4 - 2H^2O^2 = C^4Az^2;$$

soit qu'on parte du gaz dégagé du cyanure de mercure par la chaleur,

$$2(Hg.C^2Az) = Hg^2 + C^4Az^2;$$

le gaz C^4Az^2 présente comme propriétés caractéristiques communes :

1° De régénérer par hydratation de l'oxalate d'ammoniaque :

$$C^4Az^2 + 4H^2O^2 = C^4(AzH^4)^2O^8;$$

2° De donner par hydrogénation de l'éthylène-diamine :

$$C^4Az^2 + 4H^2 = C^4H^8Az^2.$$

Le cyanogène est donc identique avec le nitrile oxalique, les phénomènes d'hydratation et d'hydrogénation ne laissant aucun doute à ce sujet.

Le cyanogène a été découvert par Gay-Lussac en 1815. Il a été obtenu synthétiquement par M. Berthelot.

L'étude du cyanogène ayant été faite ailleurs dans l'*Encyclopédie*, il suffit ici de rappeler que le cyanogène rentre dans la fonction amide, et que c'est un nitrile.

Analytiquement, le cyanogène se forme dans la distillation sèche de l'oxalate d'ammoniaque, ou de son dérivé l'oxamide (Malaguti):

$$\underbrace{C^4H^2O^8.2\,AzH^3}_{\text{Oxalate neutre d'ammoniaque.}} - 2\,H^2O^2 = \underbrace{C^4H^4Az^2O^4}_{\text{Amide oxalique ou oxamide.}}.$$

$$\underbrace{C^4H^4Az^2O^4}_{\text{Oxamide.}} - 2\,H^2O^2 = \underbrace{C^4Az^2}_{\text{Nitrile oxalique ou cyanogène.}}.$$

Le cyanogène est donc le nitrile de l'oxalate neutre d'ammoniaque.

Inversement, on peut passer du cyanogène à l'oxamide et à l'oxalate d'ammoniaque par fixation d'eau. Cette réaction s'obtient par action, à froid, de l'acide iodhydrique concentré (Schmitt et Glutz) :

$$2\,C^2Az + 2\,H^2O^2 = \underbrace{C^4H^4Az^2O^4}_{\text{Oxamide.}}.$$

$$2\,C^2Az + 4\,H^2O^2 = C^4H^8Az^2O^8 = \underbrace{C^4H^2O^8.2\,AzH^3}_{\text{Oxalate neutre d'ammoniaque.}}.$$

La transformation du cyanogène en acide cyanhydrique s'effectue lentement, quand on fait agir la chaleur rouge sur un mélange de cyanogène et d'hydrogène (M. Berthelot) :

$$C^4Az^2 + H^2 = 2\,C^2AzH.$$

Cette combinaison s'effectue avec un dégagement de $+15^{Cal},6$, ce qui donne un dégagement de $+7^{Cal},8$ pour C^2AzH ou 1 équivalent d'acide cyanhydrique.

Cyanogène gazeux $(C^2Az)^2 = 26^{gr} \times 2 = -41^{c} \times 2$ ou -82^{c}. — Voyez *Encycl. chim.*, t. II, MÉTALLOÏDES.

Formation. — Le cyanogène se forme : 1° par action de la chaleur sur l'oxalate d'ammoniaque ou sur l'oxamide;

2° Par action de la chaleur sur les cyanures d'or, d'argent, de mercure, etc.;

3° Dans les différentes conditions (et elles sont nombreuses) où l'acide cyanhydrique se forme. Cet acide peut être transformé en cyanure, et certains cyanures, comme celui de mercure, donneront du cyanogène pur.

4° On chauffe au bain-marie 2 parties de sulfate de cuivre cristallisé et 4 parties d'eau; puis on fait arriver peu à peu dans la liqueur, au moyen d'un entonnoir à robinet, une solution concentrée de cyanure de potassium. Le cyanure cuivrique qui se forme d'abord est instable; il se détruit en donnant du cyanure cuivreux et du cyanogène. Si l'on verse ensuite dans le mélange du perchlorure de fer, le cyanure cuivreux se change en chlorure, et le reste du cyanogène se dégage (M. G. Jacquemin).

Préparation. Propriétés, etc. — Voyez *Encyclopédie chimique*, t. II, **Métalloïdes**, 2e section (2e fascicule), CYANOGÈNE, par M. Joannis, de la page 246 à la page 268.

Au cyanogène se rattache l'*azozulmoxine* ou *azulmoxine* :

$$\text{Éq...}\ C^8H^3Az^5O^4,$$

$$\text{At...}\ C^4H^3Az^5O^2 = \begin{array}{l} C \begin{cases} CAz \\ OH \\ Az \end{cases} \\ \quad \| \\ C \begin{cases} Az \\ AzH^2 \\ CAz, \end{cases} \end{array}$$

dont il est parlé à l'article CYANOGÈNE, p. 262; et l'*hydrazulmine :*

$$\text{Éq...}\ C^8H^6Az^6,$$

$$\text{At...}\ C^4H^6Az^6 = \begin{array}{l} C \begin{cases} CAz \\ AzH^2 \\ AzH \end{cases} \\ \quad | \\ C \begin{cases} AzH \\ AzH^2 \\ CAz, \end{cases} \end{array}$$

dont il est parlé à l'article CYANOGÈNE, p. 262.

II

AMIDES DE L'ACIDE MALONIQUE

MALONYLAMIDE.

$$\text{Éq...}\ C^6H^6Az^2O^4.$$

$$\text{At...}\ C^3H^6Az^2O^2 = C^3H^2O^2(AzH^2)^2 = CH^2 \begin{cases} CO.AzH^2 \\ CO.AzH^2. \end{cases}$$

Formation. — Cet amide s'obtient par action de l'ammoniaque aqueuse sur l'éther diéthylmalonique (Osterland).

Préparation. — On laisse pendant deux jours en contact à froid 1 partie de l'éther et 2 parties d'ammoniaque aqueuse à 0,925. Au bout de ce temps, on filtre pour séparer l'amide qu'on lave avec un peu d'alcool absolu (Freund).

Propriétés. — Amide en aiguilles fusibles à 170 degrés, insolubles dans l'alcool absolu et dans l'éther, solubles dans 12 parties d'eau. Par une longue ébullition avec l'alcool ammoniacal cet amide produit du malonate d'ammoniaque.

AMIDO-MALONAMIDE.

Éq... $C^6H^7Az^3O^4$.

At... $C^3H^7Az^3O^2 = (CH.AzH^2)\begin{cases} CO.AzH^2 \\ CO.AzH^2. \end{cases}$

Au malonylamide se rattache l'amidomalonylamide, qui résulte du remplacement de 1 H par AzH^2. Ce corps paraît s'être formé une fois par action, à 130 degrés, de l'ammoniaque alcoolique sur l'éther diéthylchloromalonique.

Prismes brillants, fusibles à 182 degrés, facilement solubles dans l'eau bouillante.

DÉRIVÉS DU MALONYLAMIDE

DIMÉTHYLMALONYLAMIDE.

Éq... $C^{10}H^{10}Az^2O^4$.

At... $C^5H^{10}Az^2O^2 = C^3H^2O^2\begin{cases} AzH.CH^3 \\ AzH.CH^3. \end{cases}$

On peut prévoir les deux composés :

$$At... \; C^3H^2O^2\begin{cases} Az(CH^3)^2 \\ AzH^2 \end{cases} \text{ et } C^3H^2O^2\begin{cases} AzH.CH^3 \\ AzH.CH^3. \end{cases}$$

C'est le dernier qui a été préparé.

Formation. — Cet alcalamide résulte de l'action de l'éther malonique sur la méthylamine.

Propriétés. — Le diméthylmalonylamide cristallise dans la benzine en aiguilles plates, hygrométriques, fusibles à 128 degrés (Freund), 136 degrés (Franchimont). Ce corps est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, peu soluble dans l'éther et l'éther de pétrole. Traité par l'acide azotique très concentré, ce corps donne un dérivé dinitré symétrique :

$$At... \; C^3H^2O^2\begin{cases} Az(AzO^2)CH^3 \\ Az(AzO^2)CH^3. \end{cases}$$

On fait réagir pour l'obtenir 1 partie de l'amide diméthylé et 10 parties d'acide très concentré, à froid ; on abandonne pendant vingt-quatre heures, on précipite par l'eau, on neutralise la liqueur filtrée avec du carbonate de soude et l'on agite avec de l'éther (Franchimont).

Il cristallise en prismes dans l'éther acétique ; ces prismes sont fusibles à 150 degrés, très solubles dans l'éther acétique et l'éther ordinaire ; peu solubles dans le chloroforme, le sulfure de carbone et l'éther de pétrole.

DIÉTHYLMALONAMIDE.

Éq... $C^{14}H^{14}Az^{2}O^{4}$.
At... $C^{3}H^{2}O^{2}(AzH.C^{2}H^{5})^{2}$.

Tables à 6 pans, fusibles à 149 degrés.

ÉTHYLÈNE-MALONAMIDE.

Éq... $C^{10}H^{8}Az^{2}O^{4}$.
At... $C^{3}H^{2}O^{2}\left\langle\begin{matrix}AzH\\AzH\end{matrix}\right\rangle C^{2}H^{4}$.

Formation. — On chauffe : 1° l'éther diéthylmalonique et l'éthylène diamine; 2° Ou encore on chauffe le malonamide et l'éthylène diamine à 170-180 degrés (Freund).

Propriétés. — C'est un corps soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'alcool.

CHLOROMALONAMIDE.

Éq... $C^{6}H^{5}ClAz^{2}O^{4}$.
At... $CHCl(CO.AzH^{2})^{2}$.

On laisse en contact de l'éther diéthylchloromalonique et de l'ammoniaque alcoolique (Conrad, Bischoff).

Tables fusibles à 170 degrés, décomposables à 175 degrés, solubles dans l'eau bouillante, l'alcool bouillant et l'acétone.

DIBROMOMALONIDE.

Éq... $C^{6}H^{4}Br^{2}Az^{2}O^{4}$.
A. .. $CBr^{2}(CO.AzH^{2})^{2}$.

On ajoute du brome (2 mol.) à une solution aqueuse de malonamide, chauffée à 70-80 degrés (Freund).

L'amide bromé se sépare en aiguilles ou en prismes de sa solution alcoolique, en octaèdres de sa solution dans l'eau chaude évaporée lentement.

Corps fusible avec décomposition à 206 degrés, presque insoluble dans l'eau froide et l'alcool froid, soluble dans l'eau bouillante, l'alcool chaud et l'acide acétique. Le lait de chaux le décompose à chaud en gaz carbonique, ammoniaque et bromoforme. Chauffé avec l'oxyde d'argent, il donne du mésoxalate d'ammoniaque.

Il donne un composé mercurique $C^{6}H^{2}Hg^{2}Br^{2}Az^{2}O^{4}$ sous forme de poudre amorphe, insoluble dans l'eau et dans l'alcool.

Un *dérivé diméthylé symétrique :*

$$\text{At...}\ C^3Br^2O^2 \left\langle \begin{array}{l} AzH.CH^3 \\ AzH.CH^3, \end{array}\right.$$

se forme par action du brome sur le diméthylmalonamide symétrique. Il cristallise dans l'eau en fortes aiguilles, fusibles à 162 degrés.

IMIDOMALONYLAMIDE.

$$\text{Éq...}\ C^{12}H^{11}Az^5O^8.$$
$$\text{At...}\ C^6H^{11}Az^5O^4 = AzH \left\langle \begin{array}{l} CH(CO.AzH^2)^2. \\ CH(CO.AzH^2)^2. \end{array}\right.$$

On chauffe à 130-140 degrés l'ammoniaque alcoolique avec l'éther diéthylchloromalonique (Conrad, Guthzeit).

Ce composé est obtenu cristallisé en prismes au moyen de l'eau bouillante; chauffé, il noircit avant de fondre.

NITRILE MALONIQUE.

$$\text{Éq...}\ C^6H^2Az^2.$$
$$\text{At...}\ C^3H^2Az^2 = CH^2(CAz)^2.$$

La formule atomique de constitution est :

$$CAz - CH^2 - CAz.$$

On obtient ce nitrile par déshydratation de l'amide cyanoacétique au moyen de l'anhydride phosphorique.

C'est un corps solide, fusible à 30 degrés et bouillant à 218 degrés.

NITRILE CHLORO-NITRO-MALONIQUE.

$$\text{Éq...}\ C^6Cl(AzO^4)Az^2.$$
$$\text{At...}\ C^3Cl(AzO^2)Az^2 = CAz - CClAzO^2 - CAz.$$

Ce composé résulte de l'action du cyanure de potassium en présence d'alcool sur la chloropicrine (Bassett, *Zeitsch. für Chem.*, 1866, p. 590).

L'azotate d'argent le précipite en donnant un composé azotoargentique renfermant 3 mol. du nitrile et 4 équivalents d'azotate d'argent.

III

AMIDES DE L'ACIDE SUCCINIQUE

L'acide succinique, en se combinant à l'ammoniaque, donne par élimination d'eau plusieurs dérivés amidés :

Le succinamide, qui dérive du sel ammoniacal neutre, moins $2H^2O^2$;

Le succinonitrile, qui dérive du même sel par perte de $4H^2O^2$;

L'acide succinamique, qui dérive du sel ammoniacal acide et se forme par élimination de H^2O^2;

Le succinimide, qui dérive du sel ammoniacal acide et se forme par élimination de $2H^2O^2$.

Enfin, il convient d'ajouter le trisuccinodiamide, qui dérive de 3 équivalents d'acide succinique combinés à 2 équivalents d'ammoniaque.

SUCCINAMIDE.

Éq... $C^8H^8Az^2O^4$.
At... $C^4H^8Az^2O^2 = AzH^2.CO.C^2H^4.CO.AzH^2$.

Le succinamide fut découvert par M. Fehling en 1844 (*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XLIX, p. 196).

Formation. — 1° Le succinamide prend naissance dans les mêmes conditions que l'oxamide. Il importe cependant de remarquer que le succinamide répondant à une stabilité moindre que l'oxamide, lorsqu'on veut le préparer par action de la chaleur sur le sel ammoniacal neutre, le succinamide qui se forme est décomposé en ammoniaque et succinimide.

2° On traite l'éther succinique par l'ammoniaque aqueuse à la température ordinaire.

3° On fait agir l'ammoniaque alcoolique à 100 degrés sur le succinimide :

$$\underbrace{C^8H^5AzO^4}_{\text{Succinimide.}} + AzH^3 = \underbrace{C^8H^8Az^2O^4}_{\text{Succinamide.}}.$$

Préparation. — Pour préparer cet amide, on abandonne un mélange d'éther succinique avec deux fois son volume d'ammoniaque concentrée. Au bout de quelque temps, il se produit une infinité de cristaux incolores et grenus, ainsi que de l'alcool. On purifie les cristaux par recristallisation :

$$\underbrace{C^{16}H^{14}O^4}_{\text{Éther éthylsuccinique.}} + 2AzH^3 = \underbrace{C^8H^8Az^2O^4}_{\text{Succinamide.}} + 2C^4H^6O^2.$$

Propriétés. — Les cristaux de succinamide sont peu solubles dans l'eau froide et assez solubles dans l'eau bouillante ; 1 partie de succinamide est soluble dans 220 parties d'eau à 19 degrés ; dans 160 parties d'eau (Henry), et 9 parties d'eau bouillante (Fehling).

Cet amide est presque insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Chauffé lentement, vers 200 degrés il se dédouble en ammoniaque et succinimide :

$$C^8H^8Az^2O^4 = AzH^3 + \underbrace{C^8H^5AzO^4}_{\text{Succinimide.}}$$

Chauffé moins lentement, il fond à 242 degrés (Henry); chauffé brusquement à 300 degrés, il brunit; cependant une grande partie du succinamide n'a point été altérée. Les alcalis caustiques en dégagent de l'ammoniaque. La solution de succinamide dans l'eau bouillante ne précipite pas les oxydes métalliques; mais elle dissout l'oxyde de mercure nouvellement précipité et abandonne par refroidissement une poudre blanche qui est une combinaison d'oxyde de mercure et de succinamide. Ce corps renferme :

$$C^8H^8Az^2O^4.Hg^2O^2 + HO \text{ ou } C^8H^6Hg^2Az^2O^4 + 1\,{}^1/_2\,H^2O^2 \text{ (Menschutkine).}$$

Dissous dans l'acide nitrique et traité par un courant de bioxyde d'azote, ce qui donne de l'acide azoteux, le succinamide se transforme en acide succinique, eau et azote :

$$C^8H^8Az^2O^4 + 2\,AzO^3 = \underbrace{C^8H^6O^8}_{\text{Acide succinique.}} + H^2O^2 + 2\,Az^2,$$

conformément à la réaction générale.

Chauffé avec du chlorure de platine, il donne du chloroplatinate d'ammoniaque et du succinimide.

DÉRIVÉS DU SUCCINAMIDE

DIMÉTHYLSUCCINAMIDE.

Éq... $C^{12}H^{12}Az^2O^4$.

At... $C^4H^4O^2\left\langle\begin{array}{l}AzH.CH^3\\AzH.CH^3.\end{array}\right.$

Cet alcalamide est le diméthylsuccinamide symétrique, car par hydratation il régénère 2 mol. de monométhylamine.

Cristaux plats, fusibles à 175 degrés, solubles dans l'eau, peu solubles dans la benzine (Wallach, Kamenski, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XIV, p. 170; Franchimont, *Rec. des trav. chim. des Pays-Bas*, t. IV, p. 201).

TÉTRAMÉTHYLSUCCINAMIDE.

Éq... $C^{16}H^{16}Az^2O^4$.
At... $C^2H^4[CO.Az(CH^3)^2]^2 = C^4H^4O^2 \langle \begin{matrix} Az(CH^3)^2 \\ Az(CH^3)^2 \end{matrix}$.

Syn. — *Tétraméthylsuccinamide symétrique; Succinyltétraméthylamide symétrique.*

Amide formé par action du chlorure de succinyle, introduit goutte à goutte, sur une solution éthérée de diméthylamine (Franchimont).

Ce corps cristallise bien dans l'éther, qui du reste le dissout peu. Il est encore moins soluble dans l'éther de pétrole, et est assez soluble dans l'eau, l'alcool et la benzine. Il fond à 81 degrés. L'acide azotique très concentré le transforme en nitrodiméthylamine et acide succinique.

TRISUCCINODIAMIDE.

Éq... $C^{24}H^{12}Az^2O^{12}$.
At... $C^{12}H^{12}Az^2O^6 = (C^4H^4O^2)^3Az^2$.

Cet amide, obtenu par Gerhardt et Chiozza (1854), se forme en faisant réagir en solution éthérée, le chlorure succinique sur le succinimide argentique. On dissout 1 molécule de chlorure succinique dans le double de son volume d'éther pur et l'on fait réagir sur 2 molécules de succinimide argentique ; la réaction s'effectue immédiatement et avec assez de chaleur pour volatiliser l'éther :

$$\underbrace{C^8H^4O^2.Cl^2}_{\text{Chlorure succinique.}} + 2\underbrace{(C^8H^4AgAzO^4)}_{\text{Succinimide argentique.}} = 2AgCl + \underbrace{C^{24}H^{12}Az^2O^{12}}_{\text{Trisuccinodiamide.}}$$

Le trisuccinodiamide dérive de 3 molécules d'acide succinique, combinées à $2AzH^3$ avec perte de $6H^2O^2$:

$$(C^8H^6O^8)^3.2AzH^3 - 6H^2O^2 = C^{24}H^{12}Az^2O^{12}.$$

Le trisuccinodiamide est en cristaux petits, fusibles à 83 degrés, décomposables par l'eau et l'alcool en régénérant du succinimide.

AMIDE DE L'ACIDE DIAMIDOSUCCINIQUE

DIAMIDOSUCCINAMIDE.

Éq... $C^8H^{10}Az^4O^4$.
At... $C^4H^{10}Az^4O^2 = AzH^2.CO.CH(AzH^2).CH(AzH^2)CO.AzH^2$.

Il suffit pour l'obtenir de chauffer à 120 degrés pendant deux ou trois heures l'éther diéthylique de l'acide diamidosuccinique avec l'ammoniaque alcoolique (Claus, Helpenstein).

Il cristallise dans l'alcool en aiguilles longues et fines, fusibles à 160 degrés, insolubles dans l'eau et dans l'éther. Corps très soluble dans l'alcool bouillant.

ISOSUCCINODIMÉTHYLAMIDE.

Éq... $C^{12}H^{12}Az^2O^4$.
At... $C^6H^{12}Az^2O^2 = CH^3.CH(CO.AzH.CH^3)^2$.

Formation. — On fait réagir : 1° le chlorure isosuccinique et la méthylamine;
2° L'éther diéthylisosuccinique et la méthylamine (Franchimont).

Propriétés. — L'isosuccinodiméthylamide cristallise dans la benzine en petites aiguilles fusibles à 154 degrés, solubles dans l'eau et dans l'alcool, peu solubles dans l'éther et la benzine. Il se dissout dans l'acide azotique concentré en dégageant du gaz carbonique et du protoxyde d'azote.

SUCCINONITRILE.

Éq... $C^8H^4Az^2$.
At... $C^4H^4Az^2 = C^2H^4(CAz)^2$.

SYN. — *Cyanure d'éthylène; Glycol dicyanhydrique.*

Ce nitrile a été découvert par Maxwel Simpson en 1860. Il est identique avec l'éther dicyanhydrique du glycol :

$$C^8H^6O^8.2AzH^3 - 4H^2O^2 = C^8H^4Az^2.$$
$$C^8H^4Az^2 = C^4H^2(C^2 - AzH)^2.$$

Formation. — 1° On chauffe le bromure d'éthylène et le cyanure de potassium avec de l'alcool:
2° On électrolyse le cyanacétate de potasse.

Préparation. — On le prépare en chauffant à 100 degrés une solution alcoolique étendue, renfermant 1 molécule de bromure d'éthylène et 2 molécules de cyanure de potassium ; il se forme du bromure de potassium et du succinonitrile :

$$C^4H^4Br^2 + 2C^2AzK = C^4H^4(C^2Az)^2 + 2KBr.$$
$$= C^8H^4Az^2 + 2KBr.$$

On sépare le bromure de potassium et l'on évapore au bain d'eau, finalement on termine dans le vide.

Propriétés. — C'est une substance cristallisée, restant solide à 37 degrés, fondant à 54°,5 (Nevole, Tscherniak), bouillant à 158-160 degrés sous une pression de 20 millimètres (Pinner).

D'après L. Henry, ce nitrile fond à 51-52 degrés, et bout à 265-267 degrés. Par distillation, à la pression ordinaire, il se décompose.

Sa densité, quand il est resté liquide à 45 degrés, est 1,023 (Simpson).

Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, peu soluble dans l'éther.

Les alcalis hydratés et les acides concentrés transforment le succinonitrile en acide succinique et ammoniaque. Le zinc et l'acide chlorhydrique le transforment en une base de formule $C^8H^8(AzH^2)^2$.

L'alcool et le sodium donnent de la tétraméthylène-diamine et de la pyrrolidine C^8H^9Az.

Le brome détruit la molécule de ce nitrile. Le potassium donne du cyanure de potassium.

Sa solution n'est pas précipitée par l'azotate d'argent ; mais, les deux corps étant broyés dans un mortier en présence d'éther, il y a combinaison.

Le *composé azoto-argentique* formé :

$$C^4H^4(C^2Az)^2.4\,AgAzO^6,$$

est soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

Il cristallise de sa solution alcoolique en cristaux plats, qui détonent sous l'influence de la chaleur (Simpson).

ACIDE SUCCINAMIQUE.

Éq... $C^8H^7AzO^6$.

At... $C^4H^7AzO^3 = \begin{array}{l} CH^2.CO.AzH^2 \\ | \\ CH^2.CO^2H. \end{array}$

Cet acide amide ou plutôt cet amide acide, découvert par Fehling, dérive du succinate acide d'ammoniaque.

Formation. — En chauffant le succinimide avec de l'eau et une base, on forme le succinamate de cette base. On peut opérer : 1° avec de l'ammoniaque alcoolique :

$$\underbrace{C^8H^5AzO^4}_{\text{Succinimide.}} + H^2O^2 + AzH^3 = \underbrace{C^8H^7AzO^6.AzH^3}_{\text{Succinamate d'ammoniaque.}};$$

2° Avec la baryte :

$$C^8H^5A^5zO^4 + BaHO^2 = C^8H^6BaAzO^6;$$

3° Avec l'eau de chaux.

Préparation. — L'acide succinamique est préparé en traitant le succinamate de baryte par une quantité d'acide sulfurique telle qu'on ne décompose

pas la totalité du succinamate. Si l'on élimine la totalité de la baryte, au lieu d'avoir de l'acide succinamique on obtient par évaporation du succinate d'ammoniaque.

Si l'on traite le succinamide par une quantité équivalente de baryte, qu'on concentre à l'exsiccateur et qu'on ajoute de l'alcool, le succinate de baryte précipite d'abord; puis par addition d'une nouvelle quantité d'alcool le succinamate de baryte précipite.

Menschutkine chauffe, pendant cinq minutes environ, le succinimide dans un lait de chaux; il filtre, sature la liqueur alcaline par l'acide carbonique, évapore et précipite la liqueur concentrée à froid par l'alcool.

Propriétés. — L'acide succinamique cristallise en prismes solubles dans l'eau et l'alcool faible, insolubles dans l'alcool et l'éther, fusibles à 300 degrés en donnant de l'eau et du succinimide. Cet amide acide est peu stable, et se décompose en ammoniaque et en acide succinique. Il est monobasique et donne des sels généralement cristallisables.

Les sels ont été mieux étudiés que l'acide lui-même.

Succinamates métalliques.

Les succinamates se décomposent pour la plupart quand on les fait bouillir avec l'eau.

Succinamate de potasse.

$C^8H^6KAzO^6$.

Sel amorphe et déliquescent, en petits cristaux plats.

Succinamate de magnésie.

Éq... $C^8H^6MgAzO^6 + 1\,^1/_2 H^2O^2$ ou $3 H^2O^2$.
At... $(C^4H^6AzO^3)^2Mg + 3 H^2O$ ou $6 H^2O$.

Sel affectant l'aspect de cristaux rhombiques, isolés ou réunis en masses mamelonnées.

Succinamate de chaux.

$C^8H^6CaAzO^6$.

Sel cristallisant en longues aiguilles anhydres, très solubles dans l'eau. De sa solution aqueuse on n'arrive point à le retirer cristallisé, mais au moyen de l'alcool on peut le précipiter; selon les conditions on obtient tantôt une poudre, tantôt des aiguilles cristallines.

Succinamate de baryte.

$C^8H^6BaAzO^6$.

On obtient ce sel quand on chauffe légèrement le succinimide avec l'hydrate de baryte :

$$C^8H^5AzO^4 + BaO.HO = C^8H^6BaAzO^6.$$

On évapore dans le vide et l'on précipite par l'alcool.

Cristaux aiguillés blancs, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool et l'éther.

Succinamate de zinc.

$C^8H^6ZnAzO^6$.

Sel anhydre.

Succinamate de cadmium.

$C^8H^6CdAzO^6 + HO$.

Sel hydraté.

Succinamate de cuivre.

Ce sel est anhydre.

Succinamate de plomb.

Éq... $C^8H^6PbAzO^8$.
At... $(C^4H^6AzO^3)^2Pb$.

Ce sel est obtenu en chauffant l'oxyde de plomb, soit la litharge, avec le succinimide et de l'eau ; on précipite la liqueur par le gaz carbonique ; on filtre et l'on précipite de nouveau par l'alcool absolu.

Sel cristallisant en aiguilles, très solubles dans l'eau, et qui n'est point décomposé même quand on porte l'eau à l'ébullition.

Succinamate de manganèse.

$C^8H^6MnAzO^6 + 5HO$.

La formule atomique répond à 5 molécules d'eau.

Succinamate d'argent.

$C^8H^6AgAzO^6$.

Ce sel présente une importance plus marquée que les autres sels de l'acide succinamique ; il convient donc de l'étudier avec plus de soin.

Le succinamate d'argent se forme quand on fait bouillir longtemps le succinimide argentique avec de l'eau très légèrement ammoniacale. Laurent et Gerhardt (1849, *Compt. rend. des trav. de chim.*, p. 111) ont obtenu par concentration de la liqueur de petits parallélipipèdes très nets et très brillants, du système du prisme droit à base rhombe, d'environ 75 degrés. Ce sel répondrait à la formule $C^8H^6AgAzO^6$; mais Teuchert considère ce produit comme un hydrate de succinimide argentique et lui assigne la formule :

$$(C^8H^4AgAzO^4)^2 + H^2O^2 \text{ ou } 2C^8H^5AgAzO^5.$$

Laurent et Gerhardt font remarquer que le sel par eux obtenu est bien plus soluble dans l'eau que le succinimide argentique, et que chauffé dans une capsule il ne fait pas explosion.

Traité par l'acide chlorhydrique, il donne une solution qui filtrée et évaporée laisse des cristaux de succinimide.

Le succinamate d'argent véritable $C^8H^6AgAzO^6$ est en prismes clinorhombiques qui noircissent rapidement à la lumière. Il peut être obtenu par double décomposition ; est peu soluble dans l'eau froide, facilement soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'alcool, soluble dans l'eau ammoniacale.

ACIDE ÉTHYLSUCCINAMIQUE.

Éq... $C^{12}H^{11}AzO^6$.

At... $C^6H^{11}AzO^3 = \begin{array}{l} CH^2.CO.AzH.C^2H^5 \\ | \\ CH^2.COOH. \end{array}$

On fait réagir à chaud l'eau de baryte sur le sel barytique de l'éthylsuccinimide (Menschutkine, *Liebig's Ann.*, t. CLXXXII, 92). On doit porter le mélange à l'ébullition.

Le *sel de baryte*, $C^{12}H^{10}BaAzO^6$, est cristallisé, mais en cristaux mal formés qui se dissolvent aisément dans l'eau.

ACIDE DIBROMOSUCCINAMIQUE.

Éq... $C^8H^5Br^2AzO^6$.

At... $C^4H^5Br^2AzO^3 = AzH^2.CO.C^2H^2Br^2.COOH$.

On dirige du gaz ammoniac dans une solution alcoolique d'éther monoéthylique de l'acide dibromosuccinique. Le sel ammoniacal de l'acide dibromosuccinamique précipite alors (Claus).

Ce sel se dissout facilement dans l'eau dans laquelle on le fait facilement cristalliser; les cristaux ressemblent à ceux de la glace.

Du sel ammoniacal on dégage l'acide par action de l'acide chlorhydrique étendu.

D'après Michaël et Wing, on obtient un acide qui serait identique avec l'acide dibromosuccinique, en abandonnant un mélange de brome et d'acide fumaramique dans l'acide acétique.

Cet acide cristallise dans l'eau en tables rectangulaires, qui chauffées se décomposent sans fondre.

L'acide chlorhydrique concentré donne à chaud de l'ammoniaque et de l'acide dibromosuccinique.

IMIDE SUCCINIQUE.

Éq... $C^8H^5AzO^4$.

At... $C^4H^5AzO^2 = C^2H^4.C^2O^2.AzH = \left.\begin{array}{l}CH^2.CO\\CH^2.CO\end{array}\right\rangle AzH.$

Syn. — *Succinimide.*

Le succinimide est un amide engendré par 1 molécule d'ammoniaque et 1 molécule d'acide succinique avec élimination de 2 molécules d'eau.

$$C^8H^6O^8 + AzH^3 - 2H^2O^2 = C^8H^5AzO^4.$$

Il a été découvert par d'Arcet (1835) et étudié spécialement par Fehling, Laurent et Gerhardt.

Formation. — Le succinimide se forme :

1° En traitant l'acide succinique anhydre par le gaz ammoniac (d'Arcet) :

$$\underbrace{C^8H^4O^6}_{\text{Acide succinique anhydre}} + AzH^3 - H^2O^2 = \underbrace{C^8H^5AzO^4}_{\text{Succinimide}}.$$

On chauffe légèrement l'acide succinique anhydre dans une atmosphère d'ammoniac; on observe la formation d'une grande quantité d'eau en même temps que la température s'élève, la matière fond et se volatilise en se transformant en succinimide.

2° En distillant le succinate d'ammoniaque ou de succinamide. On chauffe à 200 degrés (Fehling) :

$$C^8H^8Az^2O^4 = C^8H^5AzO^4 + AzH^3.$$

Préparation. — Le procédé le plus simple pour préparer le succinimide est de distiller rapidement le succinate d'ammoniaque:

$$C^8H^6O^8.2AzH^3 = C^8H^5AzO^4 + 2H^2O^2 + AzH^3.$$

Il passe d'abord à la distillation de l'eau et de l'ammoniaque, en dernier lieu passent le succinimide et un peu d'acide succinique. On purifie le produit par cristallisation dans l'eau ou dans l'alcool.

Propriétés. — Le succinimide cristallise en belles tables rhomboïdales renfermant H^2O^2 de cristallisation, ou en octaèdres rhombiques; ces cristaux perdent à l'air une partie de leur eau et s'effleurissent. Ils sont facilement solubles dans l'eau et dans l'alcool, peu solubles dans l'éther. On peut obtenir des octaèdres anhydres en faisant cristalliser dans l'acétone. Les cristaux hydratés perdent leur eau à 100 degrés, fondent à 125-126 degrés et se subliment sans altération vers 288 degrés.

Les cristaux hydratés de succinimide présentent la formule de l'acide succinamique; mais ils se différencient de ce corps, en ce qu'on peut les faire cristalliser dans une solution concentrée de potasse sans qu'il y ait combinaison. Cependant il convient d'ajouter qu'il peut être transformé par les alcalis en succinamate et qu'une ébullition prolongée donne un succinate alcalin en dégageant de l'ammoniaque. L'éther cyanique se combine avec le succinimide en donnant une urée substituée, l'urée succino-éthylique $C^{14}H^{10}Az^2O^6$, fusible à 98 degrés (Menschutkine).

Un équivalent d'hydrogène du succinimide peut être remplacé par de l'iode, d'où formation d'un succinimide iodé ; il peut être remplacé par le mercure ou l'argent, d'où des succinimides mercurique et argentique, désignés aussi sous les noms de succinimidates de mercure et d'argent.

Le chlore peut être substitué à 4 équivalents d'hydrogène, d'où un succinimide tétrachloré, dit aussi acide chlorazosuccique; ce produit est obtenu en partant non du succinimide mais d'un éther succinique chloré.

COMBINAISONS MÉTALLIQUES DU SUCCINIMIDE

Ces combinaisons ont été étudiées par Laurent et Gerhardt, Landsberg, Dessaignes et Menschutkine.

Succinimide potassé.

$$C^8H^4KAzO^4 + \frac{1}{2}H^2O^2.$$

On fait réagir 1 molécule de succinimide sur 1 molécule de potasse, chaque corps étant en solution alcoolique, et l'on précipite par l'éther.

Poudre anhydre, ou aiguilles cristallines hydratées, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Ce corps se transforme facilement en succinamate de potasse.

Succinimide sodé.

$$C^8H^4NaAzO^4.$$

Corps anhydre après conservation à l'exsiccateur, et cristallisé en petites aiguilles.

Succinimide barytique.

Éq... $C^8H^4BaAzO^4 + 2^1/_2HO$.
At... $(C^4H^4AzO^2)^2Ba + 2^1/_2H^2O$.

Tel est l'état d'hydratation après conservation à l'exsiccateur. Il se prépare comme le sel de potasse et présente des propriétés analogues.

Succinimide mercurique.

$C^8H^4HgAzO^4$.

Une solution aqueuse de succinimide dissout à chaud l'oxyde mercurique : la liqueur refroidie abandonne de longues aiguilles de succinimide mercurique. Ces aiguilles sont très solubles dans l'eau et solubles dans l'alcool (Dessaignes).

Le chlorure mercurique donne un *sel double*, $C^4H^4HgAzO^4HgCl$, en lamelles blanches, moins solubles dans l'eau que le succinimide mercurique (Menschutkine).

On connaît aussi le *Cyanure double*, $C^4H^4HgAzO^4,HgC^2Az$ (Menschutkine).

Succinimide cuivrique.

$(C^8H^4AzO^4)^2 3Cu^2 + Cu^2O^2.H^2O^2 + 9H^2O^2$.

Telle est la formule après dessiccation sur l'acide sulfurique. Ce sel est formé avec le succinimide sodé et l'acétate de cuivre en présence d'alcool. Il est soluble dans l'eau. A 100 degrés il se transforme en

$(C^8H^4AzO^4)^2Cu^2 + Cu^2O^2.H^2O^2 + 2H^2O^2$ Landsberg).

Succinimide argentique.

$C^8H^4AgAzO^4$.

Formation et préparation. — 1° Ce composé s'obtient en portant à l'ébullition une dissolution alcoolique et concentrée de succinimide additionnée de quelques gouttes d'ammoniaque, en y ajoutant du nitrate d'argent et en laissant refroidir. Il se dépose alors des aiguilles du succinimide argentique ou, dans certains cas, des prismes volumineux.

2° Il peut aussi être obtenu avec du succinimide brut, contenant encore de l'acide succinique. On sépare alors immédiatement par le filtre le succinate d'argent; la liqueur filtrée abandonne ensuite par refroidissement le succinimide argentique. Cette combinaison, chauffée quelque temps avec de l'eau

légèrement ammoniacale, donne, par refroidissement, du succinimide argentique hydraté, $C^8H^4AgAzO^4+HO$.

3° On dissout encore de l'oxyde d'argent dans une solution aqueuse chaude de succinimide.

Propriétés.—Quand le succinimide argentique est hydraté, il ne perd point son eau dans le vide sulfurique, mais la perd quand on le chauffe à 80 degrés. Ce corps est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau chaude; il est peu soluble dans l'alcool froid, assez soluble à l'ébullition. La solution aqueuse bouillante de succinimide l'abandonne par refroidissement en prismes à quatre faces terminés par une pyramide.

La solution de potasse ne dégage pas d'ammoniaque à froid, mais à chaud.

Une solution de succinimide argentique dans un peu d'ammoniaque, abandonnée à l'évaporation spontanée, donne une liqueur sirupeuse, alcaline, qui se prend à la longue en prismes droits à base carrée ou rectangulaire.

La formule de ce corps est $C^8H^4AgAzO^4AzH^3$, c'est un succinimide argento-ammonique.

Ces cristaux dégagent de l'ammoniaque à froid en présence de la potasse; humectés d'acide chlorhydrique concentré, ils s'échauffent vivement, en produisant des vapeurs de chlorhydrate d'ammoniaque.

DÉRIVÉS IODÉ ET CHLORÉ DU SUCCINIMIDE

SUCCINIMIDE IODÉ.

Éq... $C^8H^4IAzO^4$.
At... $C^4H^4IAzO^2 = C^4H^4O^2.AzI$.

Syn. — *Iodosuccinimide.*

Formation et préparation. — On ajoute du succinimide argentique pulvérisé à une solution d'iode dans l'acétone : on ajoute jusqu'à décoloration. On filtre, et par évaporation il se forme des cristaux presque incolores de succinimide iodé.

Propriétés. — Cristaux du système quadratique, hémimorphes, déjà décomposables à 100 degrés, et se transformant à 133 degrés en un liquide brun et en iode sublimé. Ils sont très solubles dans l'acétone et l'eau, moins solubles dans l'alcool et encore moins solubles dans l'éther.

La solution de succinimide iodé est transformée en succinimide et acide iodhydrique par l'hydrogène sulfuré; l'oxyde d'argent en sépare l'iode et l'état d'iodure et d'iodate d'argent, mais donne aussi du succinimide argentique.

CHLOROSUCCINIMIDE.

Éq... $C^8HCl^4AzO^4$.
At... $C^4HCl^4AzO^2$.

Syn. — *Succinimide tétrachloré, Acide chlorazosuccique.*

Corps obtenu par Malaguti (1846, *Ann. de chim. et de phys.* [3], t. XVI, p. 72), et étudié par Gerhardt (1847, *Compt. rend. des trav. de chim.*, 1847, p. 291).

Formation. — D'après ces chimistes, le succinimide tétrachloré se produit par action de l'ammoniaque sur l'éther tétrachlorosuccinique perchloré, ou succinate d'éthyle perchloré :

$$C^{16}Cl^{14}O^8 + 3AzH^3 = 4HCl + \underbrace{2C^4H^2Cl^3AzO^2}_{\text{Trichloracétamide.}} + \underbrace{C^8HCl^4AzO^4}_{\text{Chlorosuccinimide.}}$$

Préparation. — Lorsqu'on met l'éther chlorosuccinique en présence de gaz ammoniac, la masse s'échauffe et s'agglomère. On la pulvérise et on la soumet de nouveau à l'action de l'ammoniaque. On traite par l'éther qui dissout le trichloracétamide et le chlorosuccinimide. On évapore l'éther et l'on reprend par l'eau, qui sépare une combinaison de chlorosuccinimide et d'ammoniaque. On ajoute de l'acide chlorhydrique à la dissolution de chlorosuccinimide et d'ammoniaque, et le chlorosuccinimide précipite.

Propriétés. — C'est un corps cristallisé en prismes pyramidés à quatre pans, très amer, presque insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther, fusible dans l'eau à 83-85 degrés, dans l'air à 200 degrés, sublimable à 125 degrés et se colorant à 250 degrés.

Il décompose les carbonates, propriété qui est due à la présence du chlore, qui, substitué à l'hydrogène, donne au produit des propriétés acides. Une dissolution de chlorosuccinimide concentrée et saturée d'ammoniaque donne les réactions suivantes : les sels de cuivre précipitent en lilas, les sels de chaux en blanc (précipité cristallin), ceux de mercure au maximum, et d'argent en blanc. Les sels de baryum, magnésium (chlorures), manganèse et zinc (sulfates) ne précipitent pas.

La solution ammoniacale de chlorosuccinimide évaporée au bain-marie laisse, après décomposition avec effervescence du chlorosuccinimide, du sel ammoniac et une matière soluble dans l'éther, qui est probablement l'*amide trichloracrylique*, $C^6H^2Cl^3AzO^2$.

Ce corps cristallise dans l'eau bouillante en longues aiguilles prismatiques incolores, très solubles dans l'alcool et l'éther, fusibles à 86-87 degrés, volatiles sans décomposition et ne dégageant point d'ammoniaque à froid au contact des alcalis hydratés, mais décomposable à l'ébullition avec dégagement de beaucoup d'ammoniaque.

DÉRIVÉS ALCOOLIQUES DU SUCCINIMIDE

MÉTHYLSUCCINIMIDE.

Éq... $C^{10}H^7AzO^4$.
At... $C^5H^7AzO^2 = C^4H^4O^2.Az.CH^3$.

Ce composé, qu'on nommerait plus exactement succinyl-méthylimide, se forme quand on distille du succinate de méthylamine (Menschukin). Lamelles courtes, fusibles à 66°5, volatiles à 234 degrés.

ÉTHYLSUCCINIMIDE.

Éq... $C^{12}H^9AzO^4$.
At... $C^6H^9AzO^2 = C^4H^4O^2,Az.C^2H^5$.

Cet alcalamide se forme, quand :

1° On distille le succinate acide d'éthylamine ;

2° On mélange une solution alcoolique de succinimide sodé dans l'alcool absolu et de l'éther éthyliodhydrique.

Propriétés. — Cristaux allongés, fusibles à 26 degrés, volatils à 234 degrés.

Densité de vapeur : 4,61.

Corps soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Distillé avec du zinc métallique, il donne de l'éthylpyrrol, $C^8H^4Az(C^4H^5)$.

ISOMÈRE DU SUCCINIMIDE

Le succinimide est isomère avec le dérivé cyanhydrique de l'acide oxypropionique, $C^6H^4(C^2AzH)O^4$, composé que l'on prépare en traitant par le cyanure de potassium le dérivé chlorhydrique correspondant, c'est-à-dire l'acide propionique chloré, $C^6H^4(HCl)O^4$.

Le dérivé $C^6H^4(C^2AzH)O^4$ traité par la potasse se change en ammoniaque et acide succinique comme son isomère. C'est un nitrile acide.

AMIDES SE RATTACHANT A L'ACIDE SUCCINIQUE

L'acide succinique peut, par une série de réactions plus ou moins complexes, donner d'autres produits qui, eux, engendreront des amides. Ces amides sont nécessairement des amides complexes.

Remarquons simplement que de l'acide succinique dérive par oxydation

l'acide maliqne $C^8H^6O^{10}$ (Kekulé), lequel, du reste, par l'acide iodhydrique donne de l'acide succinique :

$$C^8H^6O^{10} + H^2 = C^8H^6O^8 + H^2O^2.$$

De l'acide malique dérive l'acide aspartique, acide bibasique alcali, dont l'amide est l'asparagine, qui sera étudiée avec les amides alcalis.

IV

AMIDES DES ACIDES

Éq... $C^{10}H^8O^8$.
At... $C^5H^8O^4$.

On connaît quatre acides répondant à cette formule.

Amides de l'acide pyrotartrique.

Éq... $C^{10}H^8O^8$.

At... $CH^3 - CH \begin{cases} COOH \\ CH^2COOH. \end{cases}$

PYROTARTRAMIDE.

Éq... $C^{10}H^{10}Az^2O^4$.
At... $CH^3.CH(CO.AzH^2).CH^2.CO.AzH^2$.

Cet amide est préparé dans les conditions ordinaires. Il est fusible à 175 degrés et soluble dans 14 parties d'eau (Henry).

Le *dérivé diméthylé* de cet amide :

At... $CH^3.CH(CO.AzH.CH^3).CH^2.CO.AzH.CH^3$,

est fusible à 113-115 degrés (L. Henry).

Les conditions de sa formation sont identiques avec les conditions de formation des amides diméthylés analogues.

PYROTARTRIMIDE.

Éq... $C^{10}H^7AzO^4$.

At... $C^5H^7AzO^2 = CH^3.CH \begin{cases} CO.AzH \\ CH^2.CO. \end{cases}$

Formation. — On distille le pyrotartrate d'ammoniaque (Arppe).

Propriétés. — Cet imide est en tables rhombiques, à 6 pans, fusibles à 66 degrés et donnant un liquide qui bout en se décomposant vers 280 degrés.

Il est soluble dans l'eau, plus soluble encore dans l'alcool et dans l'éther.

A 140-150 degrés, avec le brome il forme d'abord du bromocitraconimide, puis du dibromocitraconimide.

Amides de l'acide pyrotartrique normal.

GLUTARIMIDE.

Éq... $C^{10}H^7AzO^4$.

At... $C^5H^7AzO^2 = CH^2\left\langle\begin{matrix}CH^2.CO\\CH^2.CO\end{matrix}\right\rangle AzH$.

Syn. — *Imide de l'acide pyrotartrique normal, Imide de l'acide glutarique.*

Quand on décompose à 100 degrés le cyanure de triméthylène par l'acide chlorhydrique concentré, ou quand on chauffe l'acide oxyglutarique avec l'acide iodhydrique concentré, on forme de l'acide glutarique ou acide pyrotartrique normal.

Cet acide étant obtenu, on évapore sa solution, neutralisée par l'ammoniaque, d'abord au bain-marie, finalement dans un exsiccateur en présence de chaux. Le résidu de cette opération est chauffé à la cornue aussi longtemps que des composés gazeux se produisent.

On fait enfin cristalliser dans l'alcool (Bernheimer).

Propriétés. — Ce corps est en houppes cristallines, petites et brillantes, fusibles à 152-153 degrés, sublimables sans altération.

Il est soluble dans l'eau, dans la benzine bouillante, et presque insoluble dans l'éther.

Chauffé au rouge avec du zinc métallique, il dégage beaucoup d'ammoniaque, un carbure et un peu d'un corps qui paraît être de la pipéridine, $C^{10}H^{11}Az$.

A 55-60 degrés, le perchlorure de phosphore donne de l'acide chlorydrique et un chlorure qui par distillation donne le composé $C^{10}H^6Cl^3Az$.

Ce composé cristallise en aiguilles dans l'alcool étendu.

Ces aiguilles sont fusibles à 60 degrés, et chauffées avec le phosphore et l'acide iodhydrique à 150 degrés elles donnent un mélange de chloropyridine et d'un peu de pyridine.

GLUTAMINE.

Éq... $C^{10}H^{10}Az^2O^6$.

At... $C^5H^{10}Az^2O^3 = CO^2H.C^3H^5(AzH^2).CO.AzH^2$.

Syn. — *Amide amidoglutarique acide; Amide acide de l'acide pyrotartrique normal amidé.*

Ce composé est rencontré dans un certain nombre de produits végétaux, spécialement dans le suc de betteraves, où sa présence a plutôt été admise que

démontrée par Schulze et Urich (*Ber. der. deut. chem. Gesell.*, 1877, p. 85). Ce corps serait l'homologue de l'asparagine.

Préparation. — Le suc de la betterave rouge est traité par le sous-acétate de plomb, puis précipité par la quantité strictement nécessaire de nitrate mercurique, en évitant d'acidifier. Le précipité est décomposé par l'hydrogène sulfuré, la liqueur filtrée est neutralisée par l'ammoniaque et évaporée. On fait finalement cristalliser l'amide dans l'eau (Schulze, Bosshard).

Propriétés. — Fines aiguilles solubles dans environ 25 parties d'eau à 16 degrés, insolubles dans l'alcool fort. La potasse aqueuse décompose cet amide lentement à froid.

La décomposition est rapide à chaud, soit avec la potasse, soit avec la baryte. On a alors du glutamate de la base, et de l'ammoniaque.

Sa solution aqueuse est optiquement inactive; sa solution en présence d'acides dilués, acide oxalique, acide sulfurique, polarise faiblement à droite (Schulze, *Ber. der. deut. chem. Gesell.*, t. XVIII, p. 390).

GLUTIMIDE.

Éq... $C^{10}H^8Az^2O^4$.

At... $C^5H^8Az^2O^2 = AzH^2.C^3H^5\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle AzH$.

SYN. — *Imide glutam.que, Imide amidoglutarique.*

Cet imide a été retiré par M. Schutzenberger des produits d'hydratation des albuminoïdes

Il présente les propriétés d'un acide monobasique; l'ensemble des propriétés de ce composé tend à le faire considérer plutôt comme un imide que comme un anhydride (Schutzenberger, *Bull. chimiq.*, t. XXIII, p. 433).

Formation. — 1° On chauffe à 185-195 degrés, pendant deux ou trois heures, du glutamate d'ammoniaque :

$$C^{10}H^8AzO^8.AzH^4 = C^{10}H^8Az^2O^4 + 2H^2O^2.$$

2° On chauffe à 140-150 degrés de l'éther éthylglutamique et de l'ammoniaque alcoolique (Habermann, *Ann. der Chem. u. Phar.*, t. CLXXIX, p. 251).

3° On fond de l'acide glutamique et de l'urée.

Propriétés. — Aiguilles prismatiques.

100 parties d'eau à 15°,5 en dissolvent 8,68 parties; à 18 degrés elles dissolvent 9,1 parties de glutimide.

Chlorhydrate de glutimide, $C^{10}H^8Az^2O^4.HCl$. — Aiguilles.

Glutimide argentique, $C^{10}H^7AgAz^2O^4$. — Grains cristallins.

ACIDE GLUTIMINIQUE.

Éq... $C^{10}H^7AzO^6$.
At... $C^5H^7AzO^3$.

Ce corps est l'anhydride de l'acide amidopyrotartrique ou acide glutamique.

ACIDE DIMÉTHYLMALONAMIQUE.

Éq... $C^{10}H^9AzO^6$.
At... $C^5H^9AzO^3 = (CH^3)^2.C(CO.AzH^2).COOH$.

SYN. — *Acide amido-diméthylmalonique.*

Cet amide acide de l'acide diméthylmalonique a été obtenu par Pinner (*Ber. der. deut. chem. Gesell.*, t. XV, p. 580).

C'est un corps fusible à 84-85 degrés, se décomposant à 135 degrés avec dégagement de gaz carbonique.

La potasse aqueuse à chaud le décompose en ammoniaque et acide diméthylmalonique.

Le *sel de potasse* $C^{10}H^8KAzO^6 + 2H^2O^2$ cristallise en prismes brillants, très solubles dans l'eau et moins solubles dans l'alcool.

DIMÉTHYLMALONAMIDE.

Éq... $C^{10}H^{10}Az^2O^4$.
At... $C^5H^{10}Az^2O^2 = (CH^3)^2.C(CO.AzH^2)^2 = \begin{matrix}CH^3\\CH^2\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}CO.AzH^2\\CO.AzH^2\end{matrix}$.

On chauffe à 120 degrés l'ammoniaque et l'éther diéthylique de l'acide diméthylmalonique (Thorne).

Aiguilles fusibles à 196-198 degrés. En fondant, ce corps se décompose, et un composé imidé paraît se former.

DIMÉTHYL-MALONYL-DIMÉTHYLAMIDE.

Éq... $C^{14}H^{14}Az^2O^4$.
At... $C^7H^{14}Az^2O^2 = (CH^3)^2.C<\!\!\begin{matrix}CO.AzH.CH^3\\CO.AzH.CH^3\end{matrix}$.

Ce composé diméthylé symétrique résulte de l'action de la méthylamine sur l'éther diméthylique de l'acide diméthylmalonique, ou sur le chlorure diméthylmalonique (Franchimont).

Il cristallise dans la benzine en longues aiguilles, fusibles à 123 degrés, très

solubles dans l'eau et dans l'alcool, assez solubles dans la benzine et peu solubles dans l'éther.

L'acide azotique très concentré le dissout en dégageant du protoxyde d'azote; il se forme de l'éther méthyl-nitrique et de l'acide diméthylmalonique.

DIMÉTHYL-MALOTÉTRAMÉTHYLAMIDE.

Éq... $C^{18}H^{18}Az^{2}O^{4}$.

At... $C^{9}H^{18}Az^{2}O^{2} = (CH^{3})^{2}.C\left\langle\begin{matrix}CO.Az(CH^{3})^{2}.\\CO.Az(CH^{3})^{2}.\end{matrix}\right.$

Ce corps est forcément un dérivé méthylé symétrique.

On le forme en faisant réagir sur la diméthylamine, en solution éthérée, le chlorure de l'acide diméthylmalonique (Franchimont).

Il cristallise dans le pétrole en prismes allongés, fusibles à 80 degrés et bouillant sans décomposition à 276 degrés. Corps facilement soluble dans l'eau, l'alcool et la benzine, peu soluble dans l'éther et encore moins soluble dans l'éther de pétrole.

L'acide azotique concentré le décompose en donnant de l'acide diméthylmalonique et de la nitrodiméthylamine.

Nitriles des acides $C^{10}H^{8}O^{8}$.

NITRILE GLUTARIQUE.

Éq... $C^{10}H^{6}Az^{2}$.

At... $C^{5}H^{6}Az^{2} = CAz.CH^{2}.CH^{2}.CH^{2}.CAz$.

SYN. — *Nitrile de l'acide pyrotartrique normal, Dicyanure triméthylénique, Cyanure triméthylénique.*

On fait réagir du bromamide triméthylénique, du cyanure de potassium pur et de l'alcool (Henry).

Liquide dont le poids spécifique est égal à 0,961, bouillant à 274 degrés; soluble dans l'eau, l'alcool et le chloroforme, insoluble dans l'éther et le sulfure de carbone.

Par action du sodium et de l'alcool, il donne de la pipéridine et de la pentaméthylène diamine $(C^{10}H^{10})Az^{2}H^{4}$.

NITRILE PYROTARTRIQUE.

Éq... $C^{10}H^{6}Az^{2}$.
At... $C^{5}H^{6}Az^{2} = CH^{3}.CH(CAz).CH^{2}CAz$.

On fait réagir à 150 degrés le bromure de propylène et le cyanure de potassium en présence d'alcool (Simpson).

Il se forme encore quand on traite par le cyanure de potassium en solution alcoolique le triméthylbromamide, ou par action à froid du cyanure de potassium en solution dans l'alcool; mais dans cette dernière réaction, réaction faite à froid, il se forme aussi des produits différents du corps que l'on veut obtenir (Pinner).

Corps solidifiable dans un mélange réfrigérant, fusible à + 12 degrés, bouillant à 255-263 degrés (Lebedew), à 253-254 degrés (Pinner).

Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

V

AMIDES DE L'ACIDE ADIPIQUE ET DES ACIDES $C^{12}H^{10}O^{8}$.

AMIDES DE L'ACIDE ADIPIQUE

ADIPINAMIDE.

Éq... $C^{12}H^{12}Az^{2}O^{4}$.
At... $C^{6}H^{12}Az^{2}O^{2} = AzH^{2}.CO(CH^{2})^{4}.CO.AzH^{2}$.

Cet amide est un corps fusible à 220 degrés, soluble dans 227 parties d'eau (Henry).

De l'acide adipique rapprochons l'*acide diacétyladipique*. De cet acide dérive un éther qui, dissous par l'ammoniaque alcoolique, dépose au bout de vingt-quatre heures des cristaux fusibles à 277 degrés.

Ces cristaux constituent du *diamidodiéthylidène-adipate d'éthyle :*

$$\text{At...}\quad \begin{array}{l} CH^{3} - C(AzH^{2}) = C - COOC^{2}H^{5} \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\; CH^{2} \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\; CH^{2} \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH^{3} - C(AzH^{2}) = C - COOC^{2}H^{5}. \end{array}$$

Ce dernier composé, chauffé à 200 degrés, donne vraisemblablement un *imide :*

$$\begin{array}{l} CH^3-C=C-COOC^2H^5 \\ \quad\;\; | \qquad | \\ \quad\;\; | \quad\; CH^2 \\ \; AzH \quad | \\ \quad\;\; | \quad\; CH^2 \\ \quad\;\; | \qquad | \\ CH^3-C=C-COOC^2H^5 \end{array}$$

(W. H. Perkin et Obrembsky, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XIX, p. 2045-2055; *Bull. chim.*, t. XLVI, p. 693).

DÉRIVÉ DIMÉTHYLÉ SYMÉTRIQUE.

Éq... $C^{16}H^{16}Az^2O^4$.
At... $AzH(CH^3).CO(CH^2)^4.CO.AzH(CH^3)$.

Cet amide fond à 150-153 degrés (Henry).

DIMÉTHYLSUCCINIMIDE.

Éq... $C^{12}H^9AzO^4$.
At... $(CH^3)^2.C\langle\begin{array}{l}CO.AzH \\ \quad\quad\;\; | \\ CH^2.CO\end{array}$.

Cet imide prend naissance en même temps que l'acide diméthylmalonamique préparé par le procédé de Pinner (*Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XV, p. 580).

Propriétés. — Cet imide, séparé de sa solution éthérée, est en cristaux plats, fusibles à 105-107 degrés. Il distille sans décomposition et commence déjà à se sublimer vers 60 degrés; il est assez soluble dans l'eau, et est moins soluble dans l'éther et le chloroforme.

Les alcalis le décomposent facilement; il en est de même des acides; les produits de la décomposition sont de l'ammoniaque et de l'acide diméthylsuccinique.

Sels du diméthylsuccinimide.

On a étudié spécialement le *sel de potasse :*

$$C^{12}H^8KAzO^4 + 2\,^1/_2 H^2O^2.$$

Petits prismes allongés, facilement solubles dans l'alcool et encore plus solubles dans l'eau.

A 100 degrés, ce sel perd une molécule d'eau et à 140 degrés la seconde molécule.

VI

AMIDES DE L'ACIDE PIMÉLIQUE $C^{14}H^{12}O^{8}$.

On ne connaît que l'imide.

IMIDE PIMÉLIQUE.

Éq... $C^{14}H^{11}AzO^{4}$.

At... $C^{7}H^{11}AzO^{2} = (CH^{3})^{2}.CH.CH\langle \begin{matrix} CO.AzH \\ CH^{2}.CO \end{matrix}$.

On chauffe du pimélate d'ammoniaque dans un courant de gaz ammoniac (Roser).

Il cristallise dans l'éther et la ligroïne en petites aiguilles, fusibles à 60 degrés, distillables sans décomposition, facilement solubles dans l'alcool et l'éther, insolubles dans l'éther de pétrole.

VII

AMIDES DE L'ACIDE SUBÉRIQUE $C^{16}H^{14}O^{8}$.

SUBÉRAMIDE.

Éq... $C^{16}H^{16}Az^{2}O^{4}$.
At... $C^{8}H^{16}Az^{2}O^{2}$.

Le subéramide a été obtenu par Laurent (1842, *Rev. scient.*, t. X, p. 123), en faisant passer un courant de gaz ammoniac dans une solution d'éther subérique, la solution étant faite dans l'alcool absolu. Il se produit un dépôt cristallin de subéramide.

On lave ce dépôt avec un peu d'alcool et on le fait recristalliser dans l'alcool bouillant.

ACIDE SUBÉRAMIQUE.

Éq... $C^{16}H^{15}AzO^{6}$.
At... $C^{8}H^{15}AzO^{3} = AzH^{2}CO.C^{6}H^{12}.COOH$.

Laurent et Gerhardt, dans leurs recherches sur les amides subériques, n'ont point réussi à obtenir cet acide amidé ; mais il paraît se former, d'après Arppe, par action de la chaleur à 170 degrés sur le subérate d'ammoniaque.

Le subérate d'ammoniaque perd de l'eau à 120 degrés, ainsi que de l'ammoniaque, et il se transforme vers 170 degrés en une poudre cristalline blanche, soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool, insoluble dans l'éther, fusible à 170 degrés.

VIII

AMIDES DE L'ACIDE ANCHOIQUE OU LÉPARGYLIQUE $C^{18}H^{16}O^{8}$.

On obtiendrait les amides de l'acide anchoïque, lépargylique ou azélaïque, en appliquant aux sels ammoniacaux, ou aux éthers de cet acide, les procédés ordinaires de préparation des amides dérivant des acides bibasiques.

IX

AMIDES DE L'ACIDE SÉBACIQUE $C^{20}H^{18}O^{8}$.

On connaît deux amides dérivés de l'acide sébacique :
L'un, le sébamide, dérivant du sébate neutre d'ammoniaque ;
L'autre, l'acide sébamique, dérivant du sébate acide d'ammoniaque.

Sébamide.......... $C^{20}H^{18}O^{8} + 2AzH^{3} - 2H^{2}O^{2} = C^{20}H^{20}Az^{2}O^{4}$.
Acide sébamique..... $C^{20}H^{18}O^{8} + AzH^{3} - H^{2}O^{2} = C^{20}H^{19}AzO^{6}$.

SÉBAMIDE.

Éq... $C^{20}H^{20}Az^{2}O^{4}$.
At... $C^{10}H^{20}Az^{2}O^{2} = C^{8}H^{16}\langle{CO.AzH^{2} \atop CO.AzH^{2}}$.

Préparation. — On prépare le sébamide en abandonnant dans un flacon bouché une solution alcoolique d'éther sébacique avec de l'ammoniaque concentrée.

Au bout d'un mois, le liquide contient des grains abondants constitués par le sébamide. On les sépare et on les fait cristalliser dans l'alcool.

Propriétés. — Le sébamide est en cristaux insolubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau bouillante ; peu solubles dans l'alcool froid, très solubles dans l'alcool bouillant. L'amide dépose de cette dernière solution en grains durs, formés par une agglomération d'aiguilles cristallines visibles au microscope.

Ce corps est neutre, insoluble dans l'ammoniaque diluée : il n'est pas modifié

par la potasse à froid; mais à l'ébullition, avec une solution de potasse suffisamment concentrée, il donne un sel de potasse en dégageant de l'ammoniaque.

L'eau transforme peu à peu le sébamide en sébamate ou sébate d'ammoniaque (Carlet, 1853, *Compt. rend. de l'Acad.*, t. XXXVII, p. 128).

ACIDE SÉBAMIQUE.

Éq... $C^{20}H^{19}AzO^{6}$.
At... $C^{10}H^{19}AzO^{3} = AzH^{2}.CO.C^{8}H^{12}.COOH$.

Formation. — Cet amide acide se forme :

1° Dans la préparation du sébamide : on peut en retirer des eaux mères de la préparation de cet amide;

2° Dans la distillation sèche du sébate d'ammoniaque : le produit huileux qui se forme est dissous dans l'ammoniaque et précipité par l'acide chlorhydrique (Kraut);

3° Par action de l'eau sur le sébamide (Carlet);

4° Par action de l'ammoniaque sur l'acide éthylsébacique, acide qui n'a point été isolé.

Préparation.— Ce dernier procédé est utilisé pour la préparation de l'acide sébamique. On se met dans les conditions suivantes : on fait digérer avec de l'ammoniaque aqueuse forte, pendant plusieurs semaines, en vase clos, le produit de l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur une solution alcoolique d'acide sébacique.

Il se forme du sébamide et de l'acide sébamique; on sépare le sébamide par filtration; on concentre et l'on ajoute de l'acide chlorhydrique qui précipite l'acide sébamique.

Après l'avoir lavé, on le fait cristalliser dans l'eau.

Propriétés. — Ce corps présente l'aspect de grains arrondis ou d'une masse cristalline. Peu soluble dans l'eau froide, il l'est assez dans l'eau chaude, l'alcool et l'ammoniaque.

En vertu de sa fonction acide, il déplace à chaud l'acide carbonique du carbonate de chaux.

Le sébamate d'ammoniaque précipite l'acétate de plomb et l'azotate d'argent; ce dernier précipité est soluble dans l'ammoniaque.

Le sébamate de soude, traité par le chlorure benzoïque, fournit un produit qui semble être un anhydride benzoyle-sébamique.

CHAPITRE VII

AMIDES DES ACIDES DE LA DEUXIÈME FAMILLE D'ACIDES BIBASIQUES.

Acides. Éq... $C^{2n}H^{2n-4}O^8$.
At... $C^nH^{2n-4}O^4$.

AMIDES DES ACIDES $C^8H^4O^8$.

I

AMIDES DE L'ACIDE FUMARIQUE

On connaît trois amides fumariques : le fumaramide, l'acide fumaramique et le fumarimide. A ces amides se rattachent des dérivés.

FUMARAMIDE.

Éq... $C^8H^6Az^2O^4$.
At... $C^4H^6Az^2O^2 = C^4H^2O^2.(AzH^2)^2$.

Le fumaramide se forme par action de l'ammoniaque aqueuse sur l'éther fumarique. On laisse les deux corps en contact, il se forme de l'alcool et du fumaramide :

$$(C^4H^4)(C^4H^4)C^8H^4O^8 + 2\,AzH^3 = C^8H^6Az^2O^4 + 2\,C^4H^6O^2.$$

Corps en paillettes blanches, insolubles dans l'eau froide et l'alcool, soluble dans l'eau chaude qui le transforme peu à peu en fumarate acide d'ammoniaque. Corps fusible à 232 degrés.

Il se conduit avec les alcalis comme les autres amides, se combine à l'oxyde mercurique et donne une poudre de formule $C^8H^6Az^2O^4Hg^2O^2$.

DIÉTHYLFUMARAMIDE.

Éq... $C^{16}H^{14}Az^2O^4$.
At... $C^4H^2O^2(AzH.C^2H^5)^2$.

Cristaux sublimables, fusibles à 182-183 degrés (Wallach, Kamenski, *Ber. d. deut. chem. Gesell.*, t. XIV, p. 170).

ACIDE FUMARAMIQUE.

Éq... $C^8H^5AzO^6$.
At... $C^4H^6AzO^3 = AzH^2.CO.C^2H^2.COOH$.

Cet amide acide peut être considéré comme l'*anhydride de l'acide aspartique*, lequel acide aspartique est un acide-alcali.

Formation. — Il se forme, mélangé d'iodure de tétraméthylium, quand on conserve à froid un certain temps une dissolution d'asparagine dans la potasse caustique et l'esprit de bois en présence d'éther méthyliodhydrique (Griess):

$$\underbrace{C^8H^8Az^2O^6}_{\text{Asparagine.}} + 4C^2H^3I = \underbrace{C^8H^5AzO^6}_{\text{Acide fumaramique.}} + (C^2H^3)^4Az.I + 3HI.$$

Propriétés. — Cristallisé dans l'eau bouillante, il est en prismes à 4 pans, fusibles en se décomposant à 217 degrés.

Cet acide est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante; un peu moins soluble dans l'alcool et presque insoluble dans l'éther.

Corps doué d'une saveur acide; se décomposant à chaud par les alcalis et les acides en donnant de l'ammoniaque et de l'acide fumarique. En sa qualité de composé incomplet, il se combine directement au brome, dont il fixe deux équivalents.

DÉRIVÉ DE L'ACIDE CHLOROFUMARIQUE

ÉTHER ÉTHYL-CHLOROFUMARAMIQUE.

Éq... $C^{12}H^8ClAzO^6$.
At... $C^6H^8ClAzO^3 = AzH^2.CO.C^2HCl.COO.C^2H^5$.

On laisse en contact vingt-quatre heures de l'éther chlorofumarique et de l'ammoniaque alcoolique, à 5 pour 100 (Claus, Völler, *Ann. d. Chem. u. Phar.*, t. XIV, p. 150).

Il cristallise dans l'alcool en tables étendues, dans l'eau en rhomboèdres, fusibles à 102 degrés.

Corps soluble dans l'eau bouillante.

FUMARIMIDE.

Éq... $C^8H^3AzO^4$ (?).
At... $C^4H^3AzO^2 = C^4H^2O^2.AzH$. (?).

Formation. — Le fumarimide se forme :

1° Par distillation du fumarate acide d'ammoniaque;

2° En chauffant à 160–200 degrés le malate acide d'ammoniaque;

3° En chauffant du maléate acide d'ammoniaque;

4° En chauffant quantités équivalentes d'aspartate de baryte et d'éthylsulfate de potasse; on chauffe au bain d'huile.

Préparation. — En chauffant, entre 160 et 200 degrés, le malate acide d'ammoniaque, on a un résidu résineux qui laisse, après lavage à l'eau, une poudre rouge-brique, pâle, dont la composition est $C^8H^3AzO^4 + HO$ (Dessaignes).

Ce corps, repris par l'eau bouillante et reprécipité par refroidissement en présence d'un peu d'acide, donne après plusieurs précipitations un produit dont la formule se rapproche beaucoup de celle du fumarimide.

Propriétés. — Le composé considéré comme fumarimide est stable, insoluble dans l'eau froide, soluble dans les acides concentrés. Chauffé pendant plusieurs heures avec un acide, il se transforme en acide aspartique inactif.

Ce corps a été étudié par Dessaignes, Wolff et Pasteur.

II

AMIDES MALÉIQUES

Le maléate d'ammoniaque, sous l'influence de la chaleur, donne à la distillation, non un amide maléique, mais du fumaramide (Dessaignes, *Compt. rend.*, t. XXXI, p. 432).

L'acide maléique et ses dérivés sont, du reste, facilement transformés sous des influences diverses, en composés fumariques. On a obtenu les imides des acides chloro et bromomaléiques, de même que l'amide de l'acide amidomaléique et l'éther éthylique de l'acide amidomaléinamique.

DÉRIVÉS DE L'ACIDE AMIDOMALÉINAMIQUE.

ÉTHER ÉTHYLIQUE.

Éq... $C^{12}H^{10}Az^2O^6$.
At... $C^6H^{10}Az^2O^3 = AzH^2.CO.C^2H(AzH^2)COO.C^2H^5$.

On laisse en contact à froid pendant douze heures, six parties d'éther chloromaléique et trente parties d'ammoniaque alcoolique à 5 pour 100 (Claus, Völler).

Il cristallise dans l'alcool en longs prismes, fusibles à 62 degrés, insolubles dans l'eau froide.

AMIDE AMIDOMALÉIQUE.

Éq... $C^8H^7Az^3O^4$.
At... $C^4H^7Az^3O^2 = C^2H(AzH^2)(CO.AzH^2)^2$.

Pour l'obtenir, il suffit de chauffer l'éther chloromaléique avec un excès d'ammoniaque alcoolique (Claus, Völler). Il est en cristaux lamellaires, fusibles à 122 degrés, très solubles dans l'alcool et dans l'éther, passablement solubles dans l'eau bouillante.

IMIDE CHLOROMALÉIQUE.

Éq... $C^8H^2ClAzO^4$.
At... $C^4H^2ClAzO^2 = C^4HClO^2.AzH$.

Formation. — On fait passer pendant vingt heures du chlore sec dans du succinimide chauffé à 160 degrés (Ciamician, Silber).

Préparation. — Dans cette réaction, le composé monochloré est accompagné d'imide dichloré; or le composé dichloré, étant moins soluble que le composé monochloré, se dépose le premier quand on évapore : on le sépare, et l'on utilise le résidu. A cet effet, après séparation de l'imide dichloromaléique, on agite les eaux mères avec de l'éther. La liqueur éthérée est évaporée; le résidu qu'elle abandonne est traité par le chloroforme et donne des cristaux, qu'on peut purifier complètement par recristallisation.

Propriétés. — L'imide monochloromaléique est en cristaux plats, paraissant être du système triclinique, fusibles à 131 degrés, volatils, solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther et le chloroforme bouillant.

DICHLOROMALÉIQUE IMIDE.

Éq... $C^8HCl^2AzO^4$.
At... $C^4HCl^2AzO^2 = C^4Cl^2O^2.AzH$.

Formation. — Les conditions de formation de cet imide bichloré viennent d'être indiquées à propos de la préparation de l'imide monochloromaléique (voy. aussi Ciamician et Silber, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XVI, p. 2393).

Propriétés. — Il cristallise dans l'eau en longues aiguilles, fusibles à 179 degrés, très solubles dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. Cet imide, peu soluble dans l'eau froide, est assez soluble dans l'eau bouillante et dans l'acide

acétique. La solution de potasse à chaud le décompose en ammoniaque et acide dichloromaléique; il est relativement peu stable, car à 125 degrés avec l'eau seule on a du gaz carbonique, de l'ammoniaque et de l'acide dichloracrylique.

Le perchlorure de phosphore à 160 degrés donne un chlorure C^8Cl^7Az.

L'azotate d'argent ammoniacal donne un *précipité ammoniaco-argentique :*

$$C^8Cl^2O^4.Az.Ag(AzH^3),$$

qu'on peut transformer en cristaux allongés au moyen de l'eau bouillante.

Action du perchlorure de phosphore. — Le perchlorure de phosphore donne à 160 degrés le composé :

Éq... C^8Cl^7Az.

At... $C^4Cl^7Az = \left.\begin{array}{l} CCl^2.CCl^2 \\ | \\ CCl^2.CCl \end{array}\right\rangle Az$ (?).

Les conditions précises dans lesquelles ce chlorure est formé sont les suivantes :

D'après Ciamician et Silber, on chauffe à 200 degrés pendant vingt à vingt-cinq heures 4 grammes de dichloromaléinidine avec 15 grammes de perchlorure de phosphore. On reprend le produit par l'eau et on distille. Le produit distillé est agité avec de l'éther, la solution éthérée évaporée, et le résidu qu'elle laisse chauffé avec beaucoup d'eau. La partie insoluble dans l'eau est comprimée et distillée sous faible pression.

Propriétés de C^8Cl^7Az. — Corps d'un beau blanc, fusible à 70-73 degrés, bouillant avec décomposition partielle à 261 degrés, sous la pression de 754 millimètres, et à 143-144 degrés, sous la pression de 20 millimètres. A peu près insoluble dans l'eau froide ou chaude, il est très soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique. Une solution de potasse ne le décompose pas, même à chaud. Avec l'hydrogène naissant, en liqueur acide, il se transforme en tétrachloropyrrol C^8HCl^4Az.

IMIDE MONOBROMOMALÉIQUE.

Éq... $C^8H^2BrAzO^4$.

At... $C^4H^2BrAzO^2 = C^4HBrO^2.AzH$.

Formation. — On fait réagir à 160 degrés le brome sur le succinimide. On obtient l'imide monobromaléique et l'imide dibromomaléique (Kisielensky).

Propriétés. — Cristaux fusibles à 150°,5, solubles dans l'alcool, le chloroforme et l'acide acétique.

Une solution alcoolique de cet imide, fortement refroidie, donne sous l'influence d'un courant de gaz ammoniac l'*amide bromomaléique:*

$$C^8H^3BrAz^2O^4.$$

Ce corps est fusible à 160-175 degrés.

IMIDE DIBROMOMALÉIQUE.

Éq... $C^8HBr^2AzO^4$.
At... $C^4HBr^2AzO^2 = C^4Br^2O^2.AzH$.

Formation. — 1° On fait réagir le brome sur le succinimide, vers 160 degrés, et l'on forme ainsi l'imide de l'acide monobromé, l'imide de l'acide bibromé et un troisième composé fusible vers 115-120 degrés.

2° On traite le pyrrol par l'hypobromite de soude.

Préparation. — On ajoute, goutte à goutte, 25 grammes de brome à 10 grammes de succinimide; après une heure de chauffe à 160 degrés, on laisse refroidir et l'on fait digérer avec demi-litre d'eau. La partie insoluble est reprise et amenée à cristallisation par l'alcool.

Propriétés. — Cet imide cristallise dans l'alcool en prismes monocliniques légèrement solubles dans l'eau bouillante, solubles dans l'alcool bouillant ou dans l'éther.

Ces cristaux fondent à 225 degrés.

Le **nitrile** de l'acide $C^{10}H^6O^8$ n'a point été obtenu, mais on connaît l'acide cyano-crotonique, lequel peut être considéré comme le demi-nitrile des acides de formule $C^{10}H^6O^8$.

L'étude de l'acide cyanocrotonique a été faite au chapitre V, ACIDES CYANÉS, p. 350.

III

AMIDES DES ACIDES

Éq... $C^{10}H^6O^8$,
At... $C^5H^6O^4$,

OU AMIDES DES ACIDES CITRACONIQUE, ITACONIQUE ET MÉSACONIQUE

Les amides connus de l'acide citraconique sont le citraconamide, l'acide citraconamique, le citraconimide et des dérivés de ces amides.

CITRACONAMIDE.

Éq... $C^{10}H^{8}Az^{2}O^{4}$.

$$At... \; C^{5}H^{4}O^{2}(AzH^{2})^{2} = \begin{array}{l} CH^{3} \\ | \\ CH.CO.AzH^{2} \\ | \\ C - CO.AzH^{2}. \end{array}$$

Formation. — Le citraconamide semble se former par action du gaz ammoniacal sur l'acide citraconique anhydre chauffé.

On obtient ainsi une masse jaunâtre, visqueuse, qui à froid devient vitreuse. L'eau la transforme en citraconate d'ammoniaque. Cette réaction a conduit à admettre que le corps résultant de l'action de l'ammoniaque sur l'acide citraconique anhydre pourrait bien être le citraconamide.

Préparation. — Ce procédé ne peut être utilisé, comme procédé de préparation. Pour préparer le citraconimide, il convient de faire réagir à froid de l'ammoniaque aqueuse concentrée sur l'éther diméthylcitraconique (Strecker).

Propriétés. — Cet amide est en cristaux plats, présentant un éclat blanc vitreux. Ils deviennent ensuite mats, brunissent à 184 degrés, et se décomposent à 185-187 degrés en ammoniaque et citraconimide.

Cet amide est soluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther.

ACIDE CITRACONAMIQUE.

Éq... $C^{10}H^{7}AzO^{6}$.
At... $C^{5}H^{7}AzO^{3}$.

Cet amide acide paraît s'obtenir en combinaison avec l'ammoniaque par ébullition du citraconimide et de l'ammoniaque.

Il est possible que cet amide acide se forme par action du gaz ammoniac sec sur l'acide citraconique anhydre et que le produit obtenu soit de l'acide citraconamique libre (Gottlieb, 1851, *Ann. d. Chem. u. Phar.*, t. LXXVII, p. 215).

L'acide citraconique anhydre s'échauffe en effet dans l'ammoniaque gazeuse et l'absorbe; il résulte de cette action une masse jaune visqueuse, qui durcit par le refroidissement.

Le produit obtenu est un corps déliquescent facilement soluble dans l'eau et dans l'alcool. La solution aqueuse donne par évaporation des cristaux de citraconate acide d'ammoniaque (Crasso, *Ann. der Chem. und Phar.*, t. XXXIV, p. 68).

Les citraconamates sont incristallisables.

Le *sel de baryte* est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, fusible à une douce chaleur; mais desséché, il ne fond pas à 100 degrés.

Le *sel de plomb*, quand il est humide, est visqueux. Le *sel d'argent* présente la même propriété.

CITRACONIMIDE.

Éq... $C^{10}H^5AzO^4$.
At... $C^5H^5AzO^2 = C^5H^4O^2.AzH$.

On chauffe à 180 degrés le citraconate acide d'ammoniaque. On distille le produit de la réaction et l'on fait cristalliser dans l'eau (Gottlieb, Ciamician, Dennstedt).

Corps cristallisable dans l'eau en aiguilles fusibles à 109-110 degrés et sublimables.

Il est peu soluble dans l'eau froide, l'alcool et l'éther. Chauffé avec l'ammoniaque, il se transforme en acide citraconamique.

Avec l'argent, on a un citraconimide monoargentique.

BROMOCITRACONIMIDE.

Éq... $C^{10}H^4BrAzO^4$.
At... $C^5H^3BrO^2.AzH$.

Formation. — 1° On peut faire réagir à 150 degrés le brome sur le citraconimide.

2° On chauffe à 140-150 degrés, pendant sept ou huit heures, deux parties d'imide pyrotartrique et cinq parties de brome (Mendini).

Propriétés. — Cristaux plats, fusibles à 179-182 degrés, sublimables, presque insolubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau chaude, assez solubles dans l'alcool chaud ou bouillant. Il donne aussi un dérivé monoargentique.

DIBROMOCITRACONIMIDE.

Éq... $C^{10}H^3Br^2AzO^4$.
At... $C^5H^2Br^2O^2.AzH$.

Cet imide est préparé comme l'imide précédent, mais avec deux parties d'imide pyrotartrique et huit et demie parties de brome; ou une partie de citraconimide et trois parties de brome, en opérant à 150 degrés (Mendini).

Il est en cristaux fusibles à 142-144 degrés, sublimables, et plus solubles que les cristaux du corps monobromé.

Il donne aussi un dérivé monoargentique.

AMIDE ITACONIQUE.

Éq... $C^{10}H^8Az^2O^4$.

$$\text{At...}\ C^5H^4O^2(AzH^2)^2 = \begin{array}{l} CH^2 \\ \| \\ C.CO.AzH^2 \\ | \\ CH^2.CO.AzH^2. \end{array}$$

Formation.—On laisse réagir à froid l'éther diméthylitaconique et l'ammoniaque aqueuse concentrée (Strecker).

Propriétés. — De sa solution aqueuse, on le sépare en petits cristaux fusibles à 192 degrés, très solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'alcool, et insolubles dans l'éther. Par ébullition prolongée avec l'eau, il perd de l'ammoniaque; à 230 degrés, il est rapidement décomposé.

MÉSACONAMIDE.

Éq... $C^{10}H^8Az^2O^4$.

$$\text{At...}\ C^5H^4O^2(AzH^2)^2 = \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ C.CO.AzH^2 \\ \| \\ CH.CO.AzH^2. \end{array}$$

Amide obtenu en faisant réagir à froid l'éther diméthylmésaconique et l'ammoniaque aqueuse concentrée.

Cristaux plats, fusibles à 176°,5, perdant de l'ammoniaque quand on les chauffe à 200 degrés (Strecker).

D'autres amides peuvent encore trouver place ici. Considérons l'acide diméthylfumarique et les acides hydromucique et xéronique.

DIMÉTHYLFUMARIMIDE.

Éq.. $C^{12}H^7AzO^4$.

$$\text{At...}\ C^6H^7AzO^2 = \begin{array}{l} CH^3.C.CO \\ \quad\ \ \| \\ CH^3.C.CO \end{array}\!\!>AzH.$$

On chauffe l'anhydride de l'acide diméthylfumarique et une solution alcoolique d'ammoniaque, l'alcool étant de l'alcool absolu (Weidel, Brix).

Au moyen de l'alcool on l'obtient en cristaux triclinoédriques, fusibles à 118 degrés, sublimables quand on chauffe avec précaution.

Corps très soluble dans l'alcool.

Il se combine à l'acide chlorhydrique et donne un chloroplatinate.

L'ACIDE HYDROMUCONIQUE,

$$\text{Éq...}\ C^{12}H^{8}O^{8},$$
$$\text{At...}\ C^{6}H^{8}O^{4} = C^{4}H^{6}\begin{cases}CO.OH\\CO.OH,\end{cases}$$

et l'ACIDE XÉRONIQUE,

$$\text{Éq...}\ C^{16}H^{12}O^{8},$$
$$\text{At...}\ C^{8}H^{12}O^{4} = C^{6}H^{10}\begin{cases}CO.OH\\CO.OH,\end{cases}$$

doivent vraisemblablement donner des amides neutres et des amides acides, ainsi que leurs dérivés, en se plaçant dans les conditions qui ont permis d'obtenir les différents amides des autres acides bibasiques à fonction simple.

IV

AMIDES DE L'ACIDE CAMPHORIQUE

$$\text{Éq...}\ C^{20}H^{16}O^{8}.$$
$$\text{At...}\ C^{10}H^{16}O^{4}.$$

On connaît trois amides camphoriques :

Le camphoramide.......	$C^{20}H^{16}O^{8} + 2AzH^{3} - 2H^{2}O^{2} = C^{20}H^{18}Az^{2}O^{4}.$
L'acide camphoramique..	$C^{20}H^{16}O^{8} + AzH^{3} - H^{2}O^{2} = C^{20}H^{17}AzO^{6}.$
Le camphorimide.......	$C^{20}H^{16}O^{8} + AzH^{3} - 2H^{2}O^{2} = C^{20}H^{15}AzO^{4}.$

CAMPHORAMIDE.

$$\text{Éq...}\ C^{20}H^{18}Az^{2}O^{4}.$$
$$\text{At...}\ C^{10}H^{18}Az^{2}O^{2} = C^{8}H^{14}\begin{cases}CO.AzH^{2}\\CO.AzH^{2}.\end{cases}$$

Préparation. — 1° Le camphoramide a été obtenu par Laurent (1842, *Rev. scient.*, t. X, p. 123), en faisant arriver un courant de gaz ammoniac au sein d'une dissolution d'acide camphorique anhydre dans l'alcool absolu.

Le liquide s'échauffe et par évaporation on obtient une matière sirupeuse, insoluble dans l'eau, qui vraisemblablement est le camphoramide.

2° Plus régulièrement et plus exactement cet amide se forme par action du gaz ammoniac sur le chlorure camphorique (Moitessier).

Propriétés. — Masse épaisse, visqueuse, au bout de quelques semaines devenant solide avec quelques cristaux disséminés dans la masse.

Ce corps n'est point décomposé à froid par l'acide chlorhydrique, tandis que la potasse en dégage de l'ammoniaque en formant un camphorate.

ACIDE CAMPHORAMIQUE.

Éq... $C^{20}H^{17}AzO^{6}$.
At... $AzH^{2}.CO.C^{8}H^{14}.COOH$.

C'est encore à Laurent (1845, *Compt. rend. des trav. de chimie*) que nous devons ce que l'on sait sur l'acide camphoramique. Depuis Laurent, ce corps a été étudié par Ballo.

Formation. — On décompose une dissolution très étendue de camphoramate d'ammoniaque (obtenu par action de l'ammoniaque sur l'acide camphorique anhydre) par l'acide chlorhydrique.

Préparation. — Après action on évapore à une très douce chaleur, et il se dépose des cristaux d'acide camphoramique.

On sépare les cristaux, on les fait dissoudre dans de l'alcool faible et on abandonne à l'évaporation spontanée. Au bout de quelques jours on obtient de magnifiques cristaux.

Il importe dans cette préparation de ne pas agir sur des liqueurs trop concentrées, car au lieu de cristaux on obtiendrait seulement un liquide sirupeux.

Propriétés. — L'acide camphoramique est incolore, peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau chaude. Laurent indique de la façon suivante ce qui se passe si l'on met une goutte de solution saturée d'acide camphoramique sur le porte-objet du microscope : il se forme une très jolie cristallisation, ce sont d'abord des rhombes parfaits, traversés par deux diagonales ; puis les angles aigus se tronquent, de sorte que les rhombes s'allongent peu à peu dans le sens de la petite diagonale.

L'acide camphoramique est plus soluble dans l'alcool que dans l'eau; il cristallise de sa solution alcoolique en gros prismes droits rectangulaires, transparents et parfaitement nets.

La chaleur fond l'acide camphoramique et par refroidissement il cristallise partiellement en cristaux rhombiques, le reste se solidifie lentement en donnant une matière vitreuse transparente.

Quand on chauffe l'acide camphoramique avec du chlorure de zinc fondu, on forme du tétrahydroisoxylol et un peu de camphotérébène $C^{40}H^{32}$.

Cet amide donne des sels.

Camphoramates.

Camphoramate d'ammoniaque,

$C^{20}H^{16}.AzH^4.AzO^6 + H^2O^2$.

On fait agir l'ammoniaque alcoolique sur l'acide camphorique anhydre en solution saturée dans l'alcool absolu bouillant; ou bien l'on fait passer un courant de gaz ammoniac dans la solution alcoolique bouillante d'acide camphorique anhydre, en laissant refroidir doucement. Au bout de vingt-quatre heures environ on obtient un sel bien cristallisé.

On le purifie par un lavage rapide à l'alcool absolu. C'est un sel légèrement acide, amer, fusible à 100 degrés. Il diffère du camphorate acide d'ammoniaque dont il présente la composition élémentaire, si l'on ne tient pas compte de H^2O^2, en ce qu'il ne précipite pas les sels d'argent, de plomb et de cuivre.

Sel fusible à 100 degrés.

Camphoramate de plomb,

$C^{20}H^{16}PbAzO^6$.

Pour obtenir ce sel, on mélange des solutions alcooliques concentrées et bouillantes de camphoramate d'ammoniaque et d'acétate de plomb, le camphoramate d'ammoniaque étant employé en excès.

Par refroidissement, il se sépare de petits cristaux aiguillés de camphoramate de plomb qu'on lave rapidement dans l'alcool.

Camphoramate d'argent,

$C^{20}H^{16}AgAzO^6$.

Ce sel se forme quand on mélange des dissolutions alcooliques bouillantes de camphoramate d'ammoniaque et d'azotate d'argent; après refroidissement, la liqueur se prend en une gelée translucide qui est composée d'aiguilles très longues et minces dont on peut constater l'existence par l'examen microscopique, si l'on se sert d'un grossissement supérieur à 300.

CAMPHORIMIDE.

Éq... $C^{20}H^{15}AzO^4$.
At... $C^{10}H^{15}AzO^2 = C^{10}H^{14}O^2.AzH$.

Formation. — Le camphorimide se forme :

1° En chauffant à 150-160 degrés le camphoramate d'ammoniaque;

2° En distillant le même sel ;

3° En fondant et en distillant l'acide camphoramique.

Préparation. — Lorsqu'on fond à 150 degrés le camphoramate d'ammoniaque, il se dégage de l'eau et de l'ammoniaque. Par refroidissement, on obtient une matière incolore qu'on dissout dans l'alcool bouillant, où elle cristallise par refroidissement.

Propriétés. — Le camphorimide est incolore, volatil à haute température sans altération. Une partie de la vapeur se condense en une poudre blanche qui, examinée au microscope, est constituée par des dodécaèdres rhomboïdaux, groupés de façon à affecter la forme de feuilles de fougère.

Il est facilement soluble dans l'alcool bouillant, qui, par refroidissement lent, l'abandonne en tables hexagonales allongées et obliques. Par évaporation, on obtient une matière gommeuse et transparente qui se solidifie au bout de vingt-quatre heures en tubercules opaques. La potasse dégage de l'ammoniaque à l'ébullition. L'acide sulfurique concentré le dissout quand on chauffe légèrement. L'addition de quelques gouttes d'eau dans cette solution détermine la séparation d'un dépôt blanc cristallin qui, examiné au microscope, est constitué par des groupes de six pyramides aiguës, opposées par la base.

De cet imide on peut rapprocher le camphoréthylimide qui résulte théoriquement du remplacement de H dans AzH par l'éthyle, et le camphoréthylimide-éthylimidine dans lequel, en plus, O^2 est supposé remplacé par $Az.C^4H^5$.

CAMPHORÉTHYLIMIDE.

Éq... $C^{24}H^{19}AzO^4$.
At... $C^{12}H^{19}AzO^2 = C^{10}H^{14}O^2.Az.C^2H^5$.

Cet imide résulte du remplacement de H dans le groupement imidogène par le groupe éthyle.

Formation. — On l'obtient : 1° par la distillation sèche du camphorate d'éthylamine ;

2° En traitant ce même sel par l'oxychlorure de phosphore (Wallach, Kamenski) ;

3° On chauffe en tube scellé la camphoréthylimide-éthylimidine avec de l'acide chlorhydrique concentré (Wallach, Kamenski) :

$$\underbrace{C^{28}H^{24}Az^2O^2}_{\text{Camphoréthylimide-éthylimidine.}} + H^2O^2 = C^{24}H^{19}AzO^4 + C^4H^7Az.$$

Propriétés. — Ce corps cristallise par évaporation de sa solution alcoolique ; les cristaux sont fusibles à 47-48 degrés, volatils à 271-273 degrés.

Il est insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, ainsi que dans les acides.

CAMPHORÉTHYLIMIDE-ÉTHYLIMIDINE.

Éq... $C^{28}H^{24}Az^{2}O^{2}$.

At... $C^{14}H^{24}Az^{2}O = C^{8}H^{14}\left\langle\begin{matrix}CO \\ C(Az.C^{2}H^{5})\end{matrix}\right\rangle Az.C^{2}H^{5}$.

Formation. — 1° On traite 1 molécule de camphorate d'éthylamine par 3 molécules de perchlorure de phosphore (Wallach, Kamenski).

Cette réaction peut être représentée en deux temps :

$$\text{Éq...}\ C^{16}H^{14}[C^{2}O^{4}.AzH^{3}(C^{4}H^{5})]^{2} + 2\,PCl^{5} =$$
$$C^{16}H^{14}[C^{2}O^{2}.AzH.C^{4}H^{5}]^{2} + 4\,HCl + 2\,PO^{2}Cl^{3}.$$
$$C^{16}H^{14}[C^{2}O^{2}.AzH.C^{4}H^{5}]^{2} + PCl^{5} =$$
$$C^{16}H^{14}\left\langle\begin{matrix}C^{2}Cl^{2}.AzH.C^{4}H^{5} \\ C^{2}O^{2}.AzH.C^{4}H^{5}\end{matrix}\right. + PO^{2}Cl^{3}$$
$$= C^{16}H^{14}.C^{4}O^{2}Az^{2}(C^{4}H^{5})^{2} + PO^{2}Cl^{3} + 2\,HCl.$$

$$\text{At...}\ C^{8}H^{14}\left\langle\begin{matrix}C = Az.C^{2}H^{5} \\ \diagdown \\ CO.Az.C^{2}H^{5}\end{matrix}\right. + POCl^{3} + 2\,HCl.$$

2° On dirige de l'éthylamine dans du chlorure de camphoréthylimide, ce chlorure résultant de la réaction à molécules égales du camphoréthylimide et du perchlorure de phosphore.

Préparation. — Pour préparer ce composé basique, après réaction, on met la base en liberté et on la purifie par agitation avec de l'éther qui la dissout. De cette solution éthérée on la précipite par le gaz chlorhydrique. Le chlorhydrate qui précipite alors est pur; on peut en dégager la base à l'état de pureté.

Propriétés. — Base liquide, volatile à 285-286 degrés, d'une densité égale à 1,0177 à 15 degrés, presque insoluble dans l'eau, et nettement basique.

A 200 degrés, l'acide chlorhydrique concentré la décompose en éthylamine et camphoréthylimide.

L'acide iodhydrique, non concentré, est sans action sur ce composé.

SELS.

Les principaux sels sont les suivants :

Chlorhydrate :

$$C^{28}H^{24}Az^{2}O^{2}.HCl.$$

Sel en cristaux déliquescents.

Chloroplatinate :

$$(C^{28}H^{24}Az^2O^2.HCl)^2PtCl^4.$$

Prismes orangés, rougeâtres, à quatre pans, ou cristaux plats.

Iodhydrate :

$$C^{28}H^{24}Az^2O^2HI.$$

Aiguilles jaunâtres, peu solubles dans l'eau.

L'*iodéthylate :*

$$C^{28}H^{24}Az^2O^2.C^4H^5I,$$

se forme quand on fait réagir à 100 degrés le camphoréthylimide-éthylmidine et l'éther éthyliodhydrique.

Ce composé cristallise en prismes fins, peu solubles dans l'éther, et fusibles avec décomposition à 244-245 degrés.

NITRILE CAMPHORIQUE.

Éq... $C^{20}H^{14}Az^2$.

At... $C^8H^{14} \left\langle \begin{matrix} CAz \\ CAz. \end{matrix} \right.$

Syn. — *Camphoronitrile.*

Les efforts faits pour obtenir le camphoramide et le déshydrater par le chlorure de zinc pour arriver au camphoronitrile, corps de formule $C^{20}H^{14}Az^2$, c'est-à-dire ayant la composition de la nicotine, ont été infructueux.

On admet cependant que le camphoronitrile se forme en petite quantité par la distillation du camphoramate d'ammoniaque avec l'anhydride phosphorique. En même temps, les carbures $C^{16}H^{14}$ et $C^{40}H^{32}$ prennent naissance (Ballo).

Le corps obtenu est cristallisable, sublimable sans fondre; il est insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool et dans l'éther.

CHAPITRE VIII

ACIDES TRIBASIQUES ET ACIDES POLYBASIQUES A FONCTION SIMPLE.

I

ACIDES TRIBASIQUES.

Les acides tribasiques forment des amides par élimination d'eau de leurs sels ammoniacaux. Il est évident qu'à mesure que la basicité de l'acide s'élève, la théorie indique la formation de produits plus nombreux et plus complexes; mais cette complexité elle-même constitue une cause de difficulté pour la préparation de ces amides (et à fortiori pour la préparation des amides d'acides dont la basicité est plus élevée), l'état de stabibilité de ces corps étant forcément moindre et les méthodes générales de préparation pouvant alors mener, non pas uniquement à l'obtention d'un de ces amides, mais à un mélange de plusieurs d'entre eux.

Remarquons cependant que les tentatives faites pour préparer les amides dérivant de ces acides et des amines, surtout pour le cas des amines riches en carbone, ont donné de bons résultats; ce qui tient évidemment à ce que pour les alcalamides les combinaisons sont moins complexes et par conséquent les conditions de stabilité plus grandes, lorsqu'on cherche à obtenir l'un des amides possibles, en se conformant aux données théoriques générales.

AMIDES D'ACIDES TRIBASIQUES

Éq... $C^{2n}H^{2n-4}O^{12}$.
At... $C^{n}H^{2n-4}O^{6}$.

ACIDE MÉTHINE-TRICARBONIQUE.

Éq... $C^{8}H^{4}O^{12}$.
At... $C^{4}H^{4}O^{6} = CH(COOH)^{3}$.

Cet acide, dont l'existence a été indiquée par Fairley, confirmée par Pfankuch, donne un nitrile, le cyanoforme. Mais les indications de Fairley et de Pfankuch

n'ont pu être confirmées par G. Bouchardat, Claus et Broglie. Kolbe a également élevé des doutes sur l'exactitude des résultats énoncés. Quoi qu'il en soit, nous indiquons ce qui a été avancé sur cette question.

MÉTHINE-TRICARBONONITRILE (?).

Éq... C^8HAz^3.

At... $C^4HAz^3 = CH{<}\begin{matrix} C \equiv Az \\ C \equiv Az \\ C \equiv Az. \end{matrix}$

Syn. — *Cyanoforme.*

Formation. — On chauffe à 100 degrés du chloroforme, du cyanure de potassium et un peu d'alcool (Fairley, *Jour. chem. Soc. London* [2], 1864, t. II, p. 362).

On peut chauffer à 120-130 degrés.

Propriétés. — Fairley a obtenu une masse pâteuse non volatile, que l'hydrogène, dégagé par un mélange de zinc et d'acide chlorhydrique, transformerait en tétryline-triamine $C^8H^7(AzH^2)^3$, base volatile au-dessus de 150 degrés.

Pfankuch (*Jour. für prakt. Chem.* [2], t. IV, p. 36; t. VI, p. 97) décrit le cyanoforme comme il suit : masse dure, blanc jaunâtre, amorphe ou en petites aiguilles.

Avec l'acide chlorhydrique il donne de l'ammoniaque et un acide tribasique, l'acide méthine-tricarbonique, acide cristallisé en petites aiguilles.

Combinaisons salines du cyanoforme. — Parmi les combinaisons que Fr. Pfankuch a décrites, indiquons les suivantes :

$$2[C^2H(C^2Az)^3]\,3\,Hg^2I^2.$$

On chauffe à 100-120 degrés, un mélange d'iodoforme, d'alcool et de cyanure de mercure. Corps cristallisé en aiguilles.

$$C^2H(C^2Az)^3,3\,AzH^4I$$

résulte de l'action du sulfure d'ammoniaque sur le composé iodo-mercurique. Il est en masses cristallines hygrométriques (Fr. Pfankuch, *loc. cit.*).

Nous ne reviendrons pas sur les travaux d'A. Claus et Broglie touchant le cyanoforme et ses dérivés (Claus et Broglie, *Ber. der. deut. chem. Gesell.*, 1876, p. 225; H. Kolbe, *Jour. für prakt. Chem.* [2], t. XVII, p. 287).

On peut supposer l'existence d'un *nitrile diacide* qui serait $C^6H^3O^8,C^2Az$, dérivant de l'acide méthine-tricarbonique; cette formule répond à la formule de l'acide cyanomalonique.

ACIDE TRICARBALLYLIQUE.

Éq... $C^{12}H^8O^{12}$.

At... $C^6H^8O^6 = \begin{array}{l} CH^2.COOH \\ | \\ CH.COOH \\ | \\ CH^2.COOH. \end{array}$

L'acide carballylique est susceptible de donner des amides.

Théoriquement, l'éther éthylcarballylique neutre $C^{12}H^8O^{12}(C^4H^4)^3$ et le carballylate neutre d'ammoniaque doivent donner, dans les conditions ordinaires, le triamide carballylique $C^{12}H^5O^6,3AzH^3$.

L'éther dicarballylique et le sel diammonique donneraient un diamide carballylique, diamide acide monobasique, $C^{12}H^6O^8,2AzH^2$.

Enfin, on conçoit un amide diacide, $C^{12}H^7O^{10},AzH^2$.

On conçoit de même les conditions de formation et les dérivés des nitriles, etc...

AMIDES DE L'ACIDE CAMPHORONIQUE.

L'acide camphoronique:

Éq... $C^{18}H^{14}O^{12}$ ou $C^{18}H^{12}O^{10}$,
At... $C^9H^{14}O^6$, ou $C^9H^{12}O^5$,

se conduit comme un acide bibasique. Remarquons cependant que Kissling (*Thèses de Würzbourg*, 1878) lui suppose la formule de constitution suivante :

$$At... \begin{array}{l} C^3H^7 \\ CO^2H \end{array} \!\!> CH.CO.CH^2.CH(OH).CO^2H.$$

Hjelt admet que cet acide est tribasique, parce que le groupement CH(OH) serait voisin de CO.

MONAMIDE.

Éq... $C^{18}H^{13}AzO^8$.
At... $C^9H^{11}O^4.AzH^2$.

Formation et préparation. — On dirige du gaz ammoniac dans une solution alcoolique d'éther monoéthyle camphoronique (Hjelt).

Par action de l'ammoniaque alcoolique, il se forme des cristaux fusibles à 144-145 degrés, et renfermant :

$$C^{18}H^{16}Az^2O^8 + C^4H^6O^2.$$

Les cristaux perdent leur alcool à 70 degrés et se comportent comme un diamide. Chauffés avec de la potasse en dissolution, ils perdent 1 molécule d'ammoniaque et laissent dans la liqueur alcaline un amide fusible à 212 degrés.

Propriétés. — Amide acide, fusible à 212 degrés.

DIAMIDE.

Éq... $C^{18}H^{16}Az^2O^8$.
At... $C^9H^{16}Az^2O^4$.

Formation. — On chauffe l'éther diéthylcamphoronique à 115-120 degrés avec de l'ammoniaque (Hjelt).

Propriétés. — Corps fusible un peu au-dessus de 160 degrés, qui, chauffé avec l'acide chlorhydrique ou la lessive de potasse, perd seulement la moitié de son azote à l'état d'ammoniaque. Le composé qui résulte de l'action de l'acide chlorhydrique a pour formule $C^{18}H^{15}AzO^{10}$ et se présente en aiguilles cristallines fusibles à 212 degrés.

Il existe une *combinaison du diamide avec l'alcool éthylique,*

$$C^{18}H^{16}Az^2O^8.C^4H^6O^2,$$

combinaison indiquée à la préparation du monamide.

Elle est en fines aiguilles, fusibles à 140-145 degrés, mais décomposables déjà à bien plus basse température, car elle se dissocie déjà vers 70 degrés.

Chauffée avec de l'acide chlorhydrique, elle donne de l'ammoniaque et de l'acide camphoronique. Une lessive alcaline à chaud n'en dégage qu'un seul équivalent d'azote à l'état d'ammoniaque (Hjelt, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, 1880, p. 796).

II

AMIDES D'ACIDES A FONCTION SIMPLE DONT LA BASICITÉ EST SUPÉRIEURE A TROIS.

D'une manière générale, quand la basicité de l'acide s'élève, la complexité des amides qui peuvent en dériver, complexité qui est la conséquence même du nombre de sels ammoniacaux ou des sels d'alcalamides possibles, apporte à l'obtention des amides de ces acides les difficultés les plus sérieuses ; aussi ne

doit-on pas s'étonner, quand on arrive à la description des amides de ces acides, de constater que leur étude est encore en grande partie à faire.

Parmi les acides dont la basicité est supérieure à trois, peu d'acides ont été étudiés au point de vue de la fonction amide. On pourrait décrire ici les amides de l'acide mellique, acide hexabasique; mais on ne peut le faire qu'en supposant l'acide mellique de constitution inconnue, ce qui permettrait de le laisser avec les acides de la série grasse. On décrirait donc ici le mellamide, le paramide, l'acide euchroïque et ses sels, ainsi que l'acide paramique.

Mais certaines raisons permettent de ranger plus justement ces composés dans la série aromatique.

CHAPITRE IX

AMIDES DES ACIDES A FONCTION COMPLEXE DE LA SÉRIE GRASSE.

AMIDES DES ACIDES-ALCOOLS.

AMIDES DES ACIDES-ALCOOLS MONOBASIQUES ET MONOALCOOLIQUES

AMIDES DES ACIDES DE LA FORMULE

Éq... $C^{2n}H^{2n}O^6 = C^{2n}H^{2n-2}(H^2O^2)O^4$,
At... $C^nH^{2n}O^3 = C^{n-2}H^{2n-4}.CH^2OH.COOH$.

Cette formule générale mérite examen. La formule en équivalents s'applique sans hésitation à l'acide carbonique. On a en effet, en faisant $n = 1$:

$$C^2H^{2-2}(H^2O^2)O^4 = C^2H^2O^6.$$

La formule générale, en atomes, semble à première vue ne s'accorder que difficilement avec la formule de l'acide carbonique, at. CH^2O^3. Il suffit cependant de faire $n = 1$ pour avoir :

$$C^{n-2}H^{2n-4}.CH^2OH.COOH = C^{-1}H^{-2}.CH^2OH.COOH = OH.COOH.$$

Nous plaçons donc l'acide carbonique parmi les acides diatomiques monobasiques, et non parmi les acides bibasiques.

Ci-dessous, un résumé théorique des propriétés de cet acide éclairera cette importante question, qu'il convient d'élucider avant l'étude des amides carboniques.

ÉTABLISSEMENT DE LA FONCTION DE L'ACIDE CARBONIQUE

ACIDE CARBONIQUE.

Éq... $C^2H^2O^6 = C^2(H^2O^2)O^4$.
At... $CH^2O^3 = CO\begin{cases}OH \\ OH.\end{cases}$

Les deux formules données à cet acide répondent à des idées théoriques différentes.

L'anhydride carbonique CO^2 a été étudié ailleurs dans l'*Encyclopédie* (voy. *Encyclopédie chimique*, t. II, MÉTALLOIDES, 2e section, 2e fascicule, l'article CARBONE, par M. Ogier); il n'en sera donc point parlé ici.

Les atomistes écrivent $CO^2 = CO = O$, ou $(CO)''O$.

L'acide proprement dit, at. CH^2O^3, lequel est inconnu à l'état libre, devient alors $CO''(OH)^2$ ou $CO\langle{}^{OH}_{OH}$; ainsi représenté, si l'on y suppose 2 groupes COOH, ou, plus exactement, 2 fois OH, soudé à CO, il devient un acide biatomique et bibasique. Mais, si l'on ne veut point s'arrêter dans la voie des hypothèses, on peut écrire aussi :

$$CH^2O^3 = OH.CO.OH.$$

Le groupement CO.OH établit une fonction acide, l'oxhydryle saturant la dernière valence restée libre dans le carbone; mais OH étant supposé lié au carbone, ce groupement constituerait un groupement caractéristique des alcools tertiaires.

Quoi qu'il en soit de ces idées, l'étude des faits doit seule, et en dehors de toute conception théorique préalable, montrer si la formule $CO\langle{}^{OH}_{OH}$ et la bibasicité qu'elle conduit à admettre est préférable à la formule en équivalents $C^2H^2O^6 = C^2(H^2O^2)(O^4)$, laquelle fait de l'acide carbonique un acide monobasique et monoalcoolique.

Avant d'accorder l'étude des faits aux idées théoriques ajoutons une notion complémentaire, notion dont on néglige ordinairement de tenir un compte suffisant : les composés dont les molécules renferment un seul atome de carbone présentent toujours des propriétés spéciales, qui les différencient nettement des autres corps possédant la même fonction. C'est ainsi qu'un corps renfermant at. C n'est pas comparable à un corps quelconque de même formule générale et de même fonction, renfermant C^2, au même point qu'un corps en C^2 est comparable à un corps en C^3 ; les deux derniers composés sont toujours supposés de même formule générale et de même fonction. Prenons l'exemple le plus simple, comparons des carbures :

Le formène C^2H^4 est en atom...........	CH^4.
L'hydrure d'éthylène..................	C^2H^6.
L'hydrure de propylène...............	C^3H^8.

At... CH^4 ne donne pas $CH^4 - H^2$.

Tandis qu'on a :

At... $C^2H^6 - H^2 = C^2H^4$.
At... $C^3H^8 - H^2 = C^3H^6$.

Ce fait rend présumable que l'on constatera, pour les dériver de l'acide carbonique, des propriétés qui sembleront séparer cet acide de son homologue immédiatement supérieur, l'acide glycollique, ou oxyacétique, en équivalents, $C^4H^4O^6$, en atomes, $C^2H^4O^3$. La comparaison du formène et de l'éthane et la réaction de la chaux sodée sur les acides gras le font au moins supposer.

Et, en effet, un acétate, l'acétate de soude, chauffé avec la chaux sodée, donne du formène ; l'acide renfermant un atome ou deux équivalents de carbone en plus que l'acide acétique devrait, dans les mêmes conditions, donner le carbure saturé qui renferme 2 équivalents de carbone de moins que l'acide, soit le carbure C^4H^6, éthane ou hydrure d'éthylène. L'hydrure d'éthylène se forme, en effet, mais pas seul ; la réaction qui produit un carbure saturé, renfermant un atome de carbone en moins que l'acide, n'est rigoureusement vraie que dans le cas de l'acide acétique. Le formène seul répond à une formation régulière, et c'est précisément parce que sa molécule renferme un seul atome de carbone.

L'existence d'un seul atome de carbone dans une molécule entraîne donc toujours, conformément à ce qui a été dit plus haut, des propriétés spéciales.

Une étude attentive de l'acide carbonique conduit à en faire un acide diatomique, mais monobasique ; car le second, II, remplacé par des métaux, ne paraît point présenter les propriétés d'un H acide, mais les propriétés de l'hydrogène phénolique ou alcoolique.

La détermination fonctionnelle de l'acide carbonique est due à M. Berthelot. Les idées et les faits suivants ont été présentés par ce savant dans son *Essai de mécanique chimique*, t. II (1879), p. 229 et suivantes.

Les carbonates neutres de potasse et de soude, et surtout les bicarbonates de ces bases, se comportent comme des sels assez stables à l'égard de l'eau ; cependant certains indices montrent que ces solutions, spécialement celles des carbonates neutres, renferment une dose sensible d'alcali libre. Cependant cette dose est assez faible pour que l'addition d'autres sels alcalins ne détermine la production d'aucun phénomène thermique notable.

Les dissolutions de bicarbonate de potasse et de soude se conduisent de même.

L'étude des carbonates d'ammoniaque devait présenter un grand intérêt, vu les propriétés connues des carbonates d'ammoniaque. Le bicarbonate et le carbonate d'ammoniaque peuvent être considérés soit dissous, soit solides.

Pour le bicarbonate d'ammoniaque dissous, M. Berthelot relève les faits suivants :

1° La dissolution de bicarbonate d'ammoniaque n'absorbe que peu de chaleur quand on l'étend de son volume d'eau.

2° La dissolution du bicarbonate d'ammoniaque n'exerce point une action thermique notable sur les sels neutres formés par les acides forts ; réciproquement les bicarbonates alcalins dissous sont sans action thermique notable sur les sels ammoniacaux formés par les mêmes acides.

Or le carbonate neutre d'ammoniaque ne se conduit point de même.

3° Les solutions de bicarbonate d'ammoniaque n'agissent point thermiquement sur les solutions des bicarbonates alcalins fixes.

C'est là une preuve de la stabilité relative du bicarbonate d'ammoniaque. Le carbonate neutre d'ammoniaque réagit au contraire sur le bicarbonate de potasse ; il en est de même de tout sel ammoniacal formé par un acide faible, mis en présence du bicarbonate de potasse. Ce résultat s'explique ; la décomposition partielle d'un semblable sel sous l'influence de l'eau met en

liberté de l'ammoniaque qui se combine avec le second équivalent d'acide carbonique, du bicarbonate de potasse.

4° L'écart thermique entre la formation du bicarbonate de potasse et d'ammoniaque ne varie notablement ni avec la température voisine de celle du milieu ambiant (la température du milieu ambiant étant de 15 à 20 degrés), ni avec la dilution.

L'écart thermique est d'environ $1^{Cal},30$; or ce même écart constant est constaté entre les sels ammoniacaux et les sels de potasse ou de soude formés par les acides forts.

La conclusion à tirer de l'étude du bicarbonate d'ammoniaque dissous, est que ce sel est stable et froid en présence de l'eau, à peu près au même titre que les bicarbonates de potasse et de soude.

Pour le carbonate neutre d'ammoniaque dissous, on constate que, de même que ce sel est instable à l'état solide, de même qu'il se décompose rapidement en présence de l'air ou sous l'influence d'une douce chaleur, de même cette instabilité se retrouve dans ses dissolutions.

En effet, les gaz carbonique et ammoniac, en présence de l'eau, dégagent des quantités de chaleur qui varient :

1° Avec la concentration :

Variation de $+ 6^{Cal},2$ à $+ 5^{Cal},3$.

2° Avec la température :

Variation de $+ 6^{Cal},1$ à $+ 6^{Cal},4$.

3° Avec un excès de base. La chaleur dégagée croît ainsi avec l'excès de base. Ceci est contraire à ce qui arrive avec les sels neutres à base alcaline fixe.

La chaleur dégagée par un excès croissant d'ammoniaque se rapproche de plus en plus d'une valeur limite supérieure à $7^{Cal},4$.

D'après ces faits, il semble permis de supposer que 1 équivalent d'acide carbonique et 1 équivalent d'ammoniaque dissous dans l'eau et mis en présence s'unissent intégralement avec formation de 1 équivalent de carbonate neutre d'ammoniaque.

Tout système formé par un mélange d'ammoniaque, d'acide carbonique et d'eau, tend vers un équilibre qui se produit entre le bicarbonate, le carbonate neutre, l'ammoniaque et l'eau ; cet équilibre est déterminé par les proportions et par la température.

M. Berthelot a étudié également les actions réciproques entre les carbonates d'ammoniaque et les carbonates de potasse ou de soude dans les dissolutions.

L'ensemble des faits constatés a conduit M. Berthelot à exposer les idées suivantes sur la caractéristique réelle des sels formés par l'acide carbonique.

Les bicarbonates alcalins, spécialement le bicarbonate d'ammoniaque, sont beaucoup plus stables que les carbonates neutres en présence de l'eau.

Ce résultat est conforme aux analogies tirées de la chimie organique, d'après

laquelle le type des carbonates C^2HMO^6 représenterait le premier terme de la série des acides homologues de l'acide lactique $C^{2n}H^{2n}O^6$, acides à fonction mixte, monoacides et monoalcooliques.

Dans cette hypothèse, le deuxième équivalent de métal, qui remplace H dans les carbonates neutres, répondrait, non à une fonction acide, mais à une fonction alcoolique.

La chaleur dégagée par la formation du carbonate neutre d'ammoniaque diminue avec la dilution et s'accroît au contraire sous l'influence d'un excès d'ammoniaque. De même la quantité de chaleur de formation du phénate d'ammoniaque diminue à mesure que la quantité d'eau en présence augmente et cette diminution est progressive; tandis qu'elle s'accroît sous l'influence d'un excès d'ammoniaque. Les alcoolates alcalins présentent une stabilité très faible en présence d'eau: cette instabilité se manifeste avec le phénate d'ammoniaque.

De ces constatations, il résulte qu'on doit considérer le second équivalent d'ammoniaque combiné dans le bicarbonate d'ammoniaque comme présentant les propriétés instables de l'ammoniaque dans le phénate d'ammoniaque, ou plus généralement des alcoolates alcalins.

Le premier équivalent de métal substitué à H dans la formule $C^2H^2O^6$ possède des propriétés stables qui sont sensiblement celles d'un sel alcalin normal (voy. *Essai de mécanique chimique*, t. II, 264).

L'acide lactique se comporterait d'une manière analogue; avec cette différence que les lactates bibasiques existent seulement en liqueur très concentrée. Tel est le résultat constaté par l'étude thermo-chimique de ces composés.

En un mot, les carbonates sont assimilables aux lactates; les deux équivalents de métaux, substitués aux deux H dans la formule $C^2H^2O^6$ le sont à des titres différents, ce qui est en désaccord avec la formule atomique $CO\langle{}^{OH}_{OH}$; finalement, l'acide carbonique $C^2H^2O^6$ manifeste les propriétés d'un acide à fonction complexe, acide monobasique et monophénolique ou acide monobasique et monoalcoolique.

Du reste, si au lieu d'écrire :

$$\text{At...}\ CH^2O^3 = CO\langle{}^{OH}_{OH},$$

on écrit, comme on peut le faire et comme nous l'avons dit déjà :

$$\text{At...}\ CH^2O^3 = OH.CO.OH = OH - C\langle{}^{O}_{OH},$$

on arrive à des idées analogues avant toute détermination pratique.

Et cependant, dans certains corps tels que l'urée, on n'a point jusqu'ici établi une différence entre les quatre H du composé, si on les compare deux à deux :

$$\text{Urée} = \text{At.}\ C^2H^4Az^2O = CO\langle{}^{AzH^2}_{AzH^2}.$$

Quoi qu'il en soit de cette constatation, qui résultera de l'étude des urées substituées; quoi qu'il en soit de l'opinion qu'on voudra admettre, nous pensons qu'il convient de ne point oublier l'idée émise plus haut : tout corps organique renfermant un seul atome de carbone peut et doit présenter des propriétés spéciales, qui le séparent quelque peu des corps de même formule générale et de même fonction.

Remarquons encore que si l'on examine les conditions thermiques de la formation de CO^2, gaz carbonique, on constate que 12 grammes de carbone (diamant), en se transformant en gaz carbonique dégagent 94^{Cal}, soit :

$$C^2 + 2O^2 = C^2O^4 + 94^{Cal};$$

de plus :

$$C^2 + O^2 = C^2O^2 + 25^{Cal},8.$$
$$C^2\ (\textit{gazeux}) + O^2 = C^2O^2 + 67^{Cal},8\ ;$$

donc C^2 pour passer de l'état solide à l'état gazeux absorbe 42^{Cal} :

$$C^2 + 2O^2 = C^2O^4 + 94^{Cal} + 42^{Cal} = 136^{Cal}.$$
$$C^2 + O^2 = C^2O^2 + 25^{Cal},8 + 42^{Cal} = 67^{Cal},8.$$
$$C^2O^2 + O^2 = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ 68^{Cal},2.$$

En conséquence la première molécule d'oxygène et la seconde dégagent très approximativement même quantité de chaleur se combinant au carbone.

Quant à l'hydrate, $C^2H^2O^6$, il n'a point été obtenu; mais les expériences de M. de Wroblewski (*Comptes rendus*, t. XCIV, p. 212; t. XCIV, p. 954) ont montré l'existence d'hydrates de C^2O^4 (voy. *Encyclopédie chimique*, t. II, Métalloïdes, 2e section, 2e fascicule, p. 130).

Rappelons seulement ici que l'hydrate $C^2H^{2n}O^6$ répondrait à une solubilité S = 1236. La découverte de ce corps est donc bien peu probable; car en admettant qu'on pût atteindre cette solubilité au moyen d'une pression suffisante, ce ne serait qu'à une température bien inférieure à celle de la congélation de l'eau.

On connaît l'hydrate $C^2O^{4}8H^2O^2$.

Ce long exposé de faits, touchant l'acide carbonique, et ces considérations permettent de résumer les différentes opinions sur la fonction de l'acide carbonique en disant que :

1° Pour les atomistes, conformément à ce que dit M. Naquet, l'acide carbonique, le premier terme de la série des acides $C^nH^{2n}O^3$, série à laquelle appartient l'acide lactique, diffère de ses homologues; il serait, non comme ces derniers, diatomique et monobasique, mais diatomique et bibasique. Par ses amides, il se rapproche aussi de ces derniers acides, comme eux il est capable de donner facilement des diamides neutres, des acides amiques et des imides (Naquet, *Principes de chimie*, 1re édition, t. II, p. 531).

2° La présence dans une molécule organique d'un seul atome de carbone entraîne ordinairement des propriétés spéciales qu'on ne rencontre point dans corps de la même série et de même fonction.

3° L'acide carbonique est un acide à fonction complexe comparable aux acides phénols, ou mieux c'est un acide alcool et, vraisemblablement, un acide alcool tertiaire.

4° L'opinion que l'acide carbonique est simplement monobasique est confirmée par la constitution du cyanamide (voy. p. 152). Les réactions du diéthylcyanamide démontrent que les deux groupes AzH^2 de l'urée ne sont point absolument identiques, le cyanamide n'étant point un carbonimide.

De cette étude il nous paraît résulter que l'acide carbonique doit être considéré comme le premier terme de la série des acides monobasiques et monoalcooliques $C^{2n}H^{2n}O^6$.

I

AMIDES DE L'ACIDE CARBONIQUE $C^2H^2O^6$.

AMIDES CARBONIQUES.

Les amides carboniques peuvent être considérés différemment selon que l'on considère l'*acide carbonique :*

$$C^2H^2O^6,$$

comme un acide bibasique, ou comme un acide-alcool :

$$C^2.H^2O^2.O^4.$$

Il vient d'être établi que c'est un acide alcool.
En tant qu'acide alcool, l'acide carbonique donnera :

I. Des dérivés de la fonction acide (acide monobasique) :

Amide-alcool....................	$C^2H^2O^6.AzH^3 - H^2O^2 = C^2H^3AzO^4$.
Nitrile (acide cyanique isomérique).	$C^2H^2O^6.AzH^3 - 2H^2O^2 = C^2HAzO^2$.

II. Des dérivés de la fonction alcool :

Alcali acide (acide carbamique).....	$C^2(AzH^3)O^4$.
Acide cyanique ordinaire..........	$C^2(AzH^3)O^4 - H^2O^2 = C^2HAzO^2$.

III. Des dérivés mixtes :

Amide-alcali (urée)...............	$C^2(AzH^3)O^4 + AzH^3 - H^2O^2 = C^2H^4Az^2O^2$.
Nitrile-alcali (cyanamide).........	$C^2(AzH^3)O^4 + AzH^3 - 2H^2O^2 = C^2H^2Az^2$.

IV. Des corps résultant de l'union entre eux des dérivés précédents.

Gerhardt considérait l'acide carbonique comme bibasique et ramenait les amides carboniques à deux types : le *carbamide* et l'*acide carbamique* (*Traité*

de chimie organique, t. I, p. 190); mais dans sa classification des amides carboniques, il ne fait point rentrer l'acide cyanique et ses dérivés.

Faisons d'abord la description de l'acide carbamique (alcali-acide); on verra plus loin combien sont nombreux les corps qui se rattachent à cet acide.

ACIDE CARBAMIQUE.

Éq... $C^2H^3AzO^4 = C^2.H^2O^2.O^4AzH^3 - H^2O^2 = C^2.AzH^3.O^4$.

At... $CH^3AzO^2 = AzH^2.CO.OH = CO \langle {}^{AzH^2}_{OH}$.

Syn. — *Acide carbaminique, Acide amidoformique.*

Cet acide est inconnu à l'état libre; on a obtenu seulement des sels : les éthers sont appelés *uréthanes*.

Selon qu'on fait de l'acide carbonique un acide monobasique ou un acide bibasique, l'acide carbamique trouve place, soit parmi les alcalis-acides, soit parmi les amides.

L'acide carbonique étant monobasique :

$$C^2H^2O^6 = C^2(H^2O^2)O^4,$$

donnant l'acide carbamique, $C^2(AzH^3)O^4$, on pourrait étudier ce corps à côté de la glycollamine, de l'alanine, etc... (voy. *Alcalis artificiels*, p. 216).

En écrivant l'acide carbonique $CO \langle {}^{OH}_{OH}$ et en ne faisant aucune différence entre les 2 OH, c'est-à-dire en supposant l'acide bibasique, l'acide carbamique $CO \langle {}^{OH}_{AzH^2}$ devient un amide-acide comparable, par exemple, à l'acide oxamique.

Les relations entre l'acide carbamique et les amides carboniques sont telles qu'il y a intérêt à étudier ici aussi bien l'acide carbamique lui-même et les carbamates que les amides carbamiques.

Origine. — Cet acide semble exister à l'état de sel dans certains liquides de l'économie animale : il existerait dans le sérum du sang. Drechsel a signalé sa présence dans le sérum du sang de chien (*Journ. für prakt. Chem.* [2], t. XII, p. 417, 423; t. XVI, p. 169-180).

Formation. — L'acide carbamique se forme toutes les fois que l'ammoniaque et le gaz carbonique sont mis en contact à l'état libre ou au moment même de leur formation. C'est ainsi qu'il s'en forme dans la combustion des matières organiques azotées, en solution alcaline.

Il résulte de la combinaison de 2 volumes de gaz ammoniac et de 2 volumes de gaz carbonique; ou, plus exactement, de 4 volumes d'ammoniac et de

2 volumes de gaz carbonique, car c'est le carbamate d'ammoniaque qui est obtenu. On a donc théoriquement :

$$\text{Éq}\ldots\ AzH^3 + C^2O^4 = C^2H^3AzO^4.$$
$$\text{At}\ldots\ AzH^3 + CO^2 = AzH^2.COOH.$$

En fait, le corps formé est :

$$\text{Éq}\ldots\ 2AzH^3 + C^2O^4 = C^2H^3AzO^4.AzH^3.$$
$$\text{At}\ldots\ 2AzH^3 + CO^2 = AzH^2.CO^2.AzH^4.$$

Le gaz carbonique et l'ammoniaque en présence d'eau se combinent pour donner le carbamate d'ammoniaque (Divers).

Le même sel se forme en oxydant, par le permanganate de potasse en solution alcaline, la glycollamine, la leucine et la tyrosine (Drechsel).

Le sel de sodium se forme, quand on chauffe, en solution alcoolique, le sodium-cyanamide : la transformation est partielle (Drechsel) :

$$C^2Az^2HNa + 2H^2O^2 = AzH^2.C^2O^4.Na + AzH^2.$$

Les éthers de cet acide prennent naissance, par l'action de l'ammoniaque à la température ordinaire sur les éthers de l'acide carbonique. Au-dessus de 100 degrés, il se formerait de l'urée;

Ou, quand on fait passer du chlorure de cyanogène dans un alcool;

Ou encore, en faisant bouillir pendant longtemps de l'urée avec un alcool;

Ou enfin, ce qui est préférable, en chauffant à 120-130 degrés le nitrate d'urée avec les alcools.

Propriétés. — L'acide étant inconnu à l'état libre, on ne peut indiquer que les propriétés qu'il présente à l'état de sel.

Combiné aux bases, cet acide est stable; cependant, en solution aqueuse, à la longue à froid, assez vite à chaud, il fixe de l'eau et donne un carbonate :

$$C^2H^2KAzO^4 + H^2O^2 = AzH^3 + C^2HKO^6.$$

Cette réaction est facilement appréciée avec le chlorure de calcium; le carbamate de chaux est soluble, tandis que le carbonate précipite.

Au rouge, les carbamates alcalins donnent de l'eau et un cyanate :

$$C^2H^2KAzO^4 = H^2O^2 + C^2AzKO^2.$$

Avec les bases alcalino-terreuses, on a en même temps (Drechsel) :

$$2(C^2AzMO^2) = C^2Az^2M^2 + C^2O^4.$$

Les éthers sont plus stables que les sels.

Les conditions de formation de l'acide carbamique font prévoir que, dans certaines opérations faites dans le but de doser le gaz carbonique en dissolu-

tion dans l'eau spécialement, on doit redouter la formation d'un carbamate. Ce sel se forme, en effet; mais il est facile de le transformer en carbonate (voyez, à ce sujet, dans les Traités d'analyse chimique, analyse quantitative, le dosage de l'acide carbonique).

Les renseignements donnés sur cette question dans les traités d'analyse sont suffisants; nous indiquerons cependant le procédé donné par Drechsel pour séparer l'acide carbamique de l'acide carbonique.

Séparation de l'acide carbamique et de l'acide carbonique. — A la solution on ajoute de l'ammoniaque pure en excès, puis du chlorure de calcium qui, à froid, précipite l'acide carbonique (combiné aux bases). On a soin primitivement de ne précipiter qu'une partie de l'acide carbonique : on agite la liqueur pendant cinq à six minutes, et le carbonate de chaux devient cristallin. Une nouvelle addition de chlorure de calcium détermine alors la formation d'un précipité de carbonate de chaux qui est presque instantanément cristallin. Au bout d'un quart d'heure environ, après des agitations répétées, on filtre : tout l'acide carbonique est séparé, et le carbamate de chaux est en dissolution. Le liquide filtré se trouble à l'ébullition; ce caractère suffit pour établir la présence d'un carbamate; mais, si l'on veut effectuer un dosage, il faut chauffer vers 90 degrés, sans jamais atteindre la température de l'ébullition, et maintenir la chauffe deux heures environ.

SELS DE L'ACIDE CARBAMIQUE

Ces sels ont été étudiés spécialement par Drechsel, Basaroff, Divers, Naumann et Horstmann.

Sel ammoniacal :

$$C^2H^2AzH^4.AzO^4.$$

Formation. — Il se forme toutes les fois que le gaz carbonique et l'ammoniaque se trouvent en présence dans certaines conditions :

1° Il se sépare cristallisé quand les deux gaz arrivent dans de l'ammoniaque concentrée. Les cristaux sont assez purs; on les sépare et on les sèche avec du papier buvard.

2° Le carbonate d'ammoniaque du commerce, maintenu pendant quarante heures environ, à 20-25 degrés, avec de l'ammoniaque liquide, abandonne, par le refroidissement, du carbamate cristallisé.

3° Le carbonate d'ammoniaque ordinaire, distillé seul, ou avec de l'alcool, ou avec du carbonate de potasse à 60-80 degrés, ou avec 2 à 3 parties de chlorure de calcium privé d'eau à 50-65 degrés, donne du carbamate d'ammoniaque.

4° Par cristallisation fractionnée on en retire du carbonate d'ammoniaque du commerce (Divers, *Bull. chem.*, t. XV, p. 55).

Préparation. — Certains des procédés de formation ici indiqués peuvent évidemment être utilisés comme procédés de préparation. Basaroff conseille d'opérer de préférence comme il suit : On dirige du gaz carbonique et du gaz ammoniac, les deux gaz étant parfaitement secs, dans de l'alcool absolu froid. Un abondant précipité cristallin se forme ; on le sépare des eaux mères et on le chauffe en tubes scellés ou en vase clos vers 100-110 degrés avec de l'alcool absolu. Par le refroidissement, de belles tables cristallines de carbamate d'ammoniaque se séparent.

Propriétés. — Ce sel est en cristaux plats, qui semblent être des prismes rhomboïdaux droits ou obliques.

A l'air, il absorbe l'humidité atmosphérique, se liquéfie, perd de l'ammoniaque et se transforme en carbonate acide d'ammoniaque :

$$C^2H^2.AzH^4.AzO^4 + H^2O^2 = AzH^3 + C^2H.AzH^4.O^6.$$

1 partie se dissout dans 1 p. 5 d'eau avec abaissement de température.

Au bout d'un certain temps, cette solution est :

$$C^2H^2.AzH^4.O^4 + H^2O^2 = C^2.(AzH^4)^2O^6.$$

1 partie se dissout à 15 degrés dans un peu plus de 2 parties d'ammoniaque concentrée et, par refroidissement, il se dépose de beaux cristaux. Les cristaux obtenus au bout d'un temps assez long sont du carbonate normal.

Chauffé à 59-60 degrés, il se volatilise sans fondre, en se décomposant en gaz carbonique et en gaz ammoniac.

Mais la stabilité de ce sel est augmentée par la présence d'un excès d'ammoniaque ; on peut en effet porter, pendant quelque temps, la solution ammoniacale de ce sel à la température de l'ébullition sans en amener la transformation totale en carbonate.

En fait, le carbamate d'ammoniaque a une tension de dissociation marquée à toutes les températures. Cette question a été étudiée par Naumann (*Ann. der Chem. u. Phar.*, t. CLX, p. 1) et par Horstmann (*Ber. der deut. chem. Gesell.*, 1876, p. 1682, ou *Ann. der Chem. u. Phar.*, t. CLXXXVII, p. 48).

Parmi les chiffres donnés par Naumann, relevons les suivants :

Tensions de dissociation du carbamate d'ammoniaque à différentes températures.

Température.	Tension.	Température.	Tension.
— 15°	2mm,6	+ 26°	97mm,5
— 10°	4mm,8	30°	124mm
— 5°	7mm,5	36°	191mm
0°	12mm,4	40°	248mm
+ 2°	15mm,7	46°	354mm
8°	25mm,7	50°	470mm
10°	29mm,8	55°	600mm
16°	46mm,5	60°	770mm
20°	62mm,4		

Chauffé en tube scellé à 130-140 degrés, ce sel donne de l'urée par perte d'une molécule d'eau (Basaroff) :

$$C^2H^2.AzH^4.AzO^4 = H^2O^2 + C^2H^4Az^2O^2.$$

Les hypochlorites ou les hypobromites en solution alcaline en dégagent la moitié de l'azote; l'autre moitié, d'après Fenton, restant à l'état de cyanate.

E. Mulder a étudié son action sur l'aldéhyde et l'acétone (voy. *Ann. der Chem. u. Phar.*, t. CLXVIII, p. 241).

E. Baumann a examiné son action sur le glycocolle (*Ber. der deutsch. chem. Gesellsch.*, 1874, p. 238).

Carbamate de potasse :

$$C^2H^2KAzO^4.$$

C'est un sel déliquescent.

On l'obtient en saturant à zéro une solution étendue d'alcool potassé, par du gaz ammoniac, puis par du gaz carbonique. Il se sépare un précipité floconneux qui, sous l'influence du temps, vingt-quatre heures environ, devient cristallin. On le sépare et on le lave à l'alcool, puis à l'éther.

Aiguilles incolores, très hygroscopiques, facilement solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

Au rouge, elles se décomposent en cyanate de potasse et en eau.

Carbamate de soude:

$$C^2H^2NaAzO^4 + x'H^2O^2$$

C'est un sel hydraté.

Il se forme dans des conditions identiques à celles qui donnent naissance au carbamate de potasse.

On le prépare en ajoutant une solution alcoolique d'éthylate de soude à une solution aqueuse concentrée de carbamate d'ammoniaque (Drechsel).

Le carbamate de soude se sépare alors soit à l'état huileux, soit sous forme de cristaux; en tous cas, l'addition d'alcool absolu détermine la formation de cristaux.

Cristaux prismatiques incolores, hydratés, efflorescents, solubles dans l'eau; perdant de l'eau quand, après les avoir obtenus, on les lave d'abord à l'alcool, puis à l'éther, et qu'on les sèche dans un courant d'air sec.

Sous une cloche sulfurique ce sel devient anhydre et, chauffé au rouge, il se décompose en eau et cyanate de soude :

$$C^2H^2NaAzO^4 = H^2O^2 + C^2AzNaO^2.$$

Mais, si on chauffe le sel hydraté, au lieu de cyanate, on obtient du carbonate de soude.

Sel de chaux :

$$C^2H^2CaAzO^4 + HO \text{ ou } 1/2HO.$$

Il se prépare en dirigeant du gaz carbonique dans une solution concentrée d'ammoniaque. De temps en temps on ajoute un lait de chaux jusqu'à cessation de dissolution. On agite pendant cette réaction et, quand la chaux commence à cesser de se dissoudre, des cristaux commencent à se séparer. Le liquide est filtré et est, à mesure qu'il filtre, reçu dans de l'alcool absolu refroidi à zéro. Il se sépare un précipité amorphe, qui devient bientôt cristallin. On recueille ce dépôt cristallin dans un tube large garni dans le fond de verre filé et de sable et faisant office de filtre. La filtration est effectuée rapidement et le lavage fait à la trompe avec un mélange, à volumes égaux, d'ammoniaque très concentrée (car le sel est d'autant plus stable qu'il y a plus d'ammoniaque) et d'alcool absolu, puis avec de l'alcool absolu et finalement avec de l'éther anhydre. On sèche enfin dans le tube lui-même, au moyen d'un courant d'air sec.

On l'obtient encore avec une solution de chlorure de calcium et une solution ammoniacale concentrée de carbonate d'ammoniaque du commerce : on filtre et on précipite le liquide filtré par l'alcool. Il se forme un précipité qui, d'abord amorphe, devient ensuite cristallin.

Ce sel est une fine poudre cristalline, constituée par des prismes microscopiques incolores, très instables et dégageant bien vite de l'ammoniaque. Il est soluble dans l'eau, mais la solution aqueuse se trouble rapidement, plus vite encore à l'ébullition; en même temps que de l'ammoniaque se dégage il y a formation d'un précipité de carbonate de chaux. Mais, comme ce sel est beaucoup plus stable en présence d'ammoniaque, en solution fortement ammoniacale il peut être chauffé quelque temps sans être sensiblement décomposé.

Les acides, même les acides organiques comme l'acide acétique, le décomposent; du gaz carbonique se dégage.

A 100 degrés, le carbamate de chaux se décompose; on a :

$$4C^2H^2CaAzO^4 + H^2O^2 = C^2O^4 + 2AzH^3 + C^6H^4Az^2Ca^4O^{14};$$

puis on a :

$$C^6H^4Ca^4Az^2O^{14} = C^2Ca^2O^6 + 2C^2H^2CaAzO^4.$$

La même réaction se reproduit sur le carbamate, reformé et non décomposé; finalement la décomposition peut être totale.

Au rouge il se forme de l'eau, du gaz carbonique et du cyanamide-calcium :

$$2C^2H^2CaAzO^4 = C^2Az^2Ca^2 + 2H^2O^2 + C^2O^4.$$

Les réactions du carbamate d'ammoniaque et du chlorure de calcium ont été étudiées spécialement par Divers et Drechsel.

Carbamate de lithium. — Il se forme quand on fait passer du gaz carbonique dans une solution de lithine dans l'ammoniaque concentrée.

Carbamate de strontiane :

$$C^2H^2SrAzO^4.$$

Il se prépare comme le sel de chaux.

Il est en cristaux plats, blancs, anhydres, plus stables que ceux du sel de chaux. Cependant à l'air humide il se décompose assez rapidement en dégageant de l'ammoniaque.

Du reste, sa solution aqueuse se décompose presque instantanément en laissant déposer du carbonate de strontiane : un excès d'ammoniaque retarde ou empêche même cette décomposition.

Au rouge naissant, comme le sel de chaux, il donne de l'eau, du gaz carbonique et du cyanamide-strontium $C^2Az^2Sr^2$.

Carbamate de baryte :

$$C^2H^2BaAzO^4.$$

Ce sel est très instable.

Avec le chlorure de baryum il semble former un sel double, lequel est stable.

Éthers de l'acide carbamique.

Les éthers carbamiques se forment :

1° Par action du gaz ammoniac sur les éthers carboniques :

$$C^2(C^4H^5)^2O^6 + AzH^3 = C^4H^6O^2 + C^2AzH^2.C^4H^5.O^4;$$

2° Par action de l'ammoniaque sur les éthers chloroformiques, ou chlorocarbonates des radicaux alcooliques :

$$C^2Cl.C^4H^5.O^4 + 2AzH^3 = C^2AzH^2.C^4H^5.O^4 + AzH^4Cl;$$

3° Par action du chlorure de cyanogène sur les alcools :

$$C^2AzCl + H^2O^2 + C^4H^6O^2 = HCl + C^2AzH^2.C^4H^5.O^4;$$

4° Par action de l'acide cyanique sur l'alcool, en même temps qu'il se forme un éther allophanique :

$$C^2AzHO^2 + C^4H^6O^2 = C^2AzH^2.C^4H^5.O^4;$$

5° Par action d'une haute température sur un mélange d'urée et d'alcool :

$$C^2H^4Az^2O^2 + C^4H^6O^2 = AzH^3 + C^2AzH^2.C^4H^5.O^4.$$

Les éthers carbamiques sont solides et volatils sans décomposition.

Chauffés en tube avec de l'ammoniaque, ils se transforment en urée et alcool, par une réaction inverse de celle qui leur a donné naissance.

Bischoff a étudié leur action sur les aldéhydes (*Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. VII, p. 608, 1078).

ÉTHER MÉTHYLCARBAMIQUE.

Éq... $C^4H^5AzO^4 = C^2.AzH^2.C^2H^3.O^4$.
At... $C^2H^5AzO^2 = AzH^2.CO^2.C^2H^5$.

Syn. — *Carbamate de méthyle, Uréthylane.*

Éther étudié par Dumas et Péligot (1835), Liebig et Wöhler, et Echevarria.

Il se forme :

1° Quand on dissout le chlorocarbonate de méthyle dans l'ammoniaque : il y a dégagement de chaleur, formation de chlorure d'ammonium et d'uréthylane ;

2° Quand on sature l'alcool méthylique par des vapeurs d'acide cyanique ;

3° Quand on fait réagir l'esprit de bois et le chlorure de cyanogène.

Préparation. — Si l'on a recours pour préparer cet éther au troisième procédé de formation ici indiqué, on remarque que le courant de chlorure de cyanogène est primitivement sans action sur l'esprit de bois, auquel on a ajouté un peu d'eau ; mais, quand le liquide est saturé, on a une réaction des plus vives, du sel ammoniac précipite, on le sépare avant de distiller. Les premiers liquides qui distillent sont rejetés ; quand le thermomètre monte à 140 degrés, on commence à recueillir ce qui passe et on continue à le faire jusqu'à 180-190 degrés. On attend vingt-quatre heures ; le liquide distillé dépose des cristaux qu'on sépare et qu'on purifie par expression.

Propriétés. — Tables longues dérivant d'un prisme rhomboïdal oblique à faces terminales allongées, fusibles à 52 degrés, parfois de 52 à 55 degrés, mais se solidifiant exactement à 52 degrés si le corps est bien sec, bouillant à 177 degrés.

Densité de vapeur : 2,62.

Cet éther est très soluble dans l'eau ; 100 parties d'eau à 11 degrés en dissolvent 217 parties ; 100 parties d'alcool à 15 degrés en dissolvent 73 parties. Il est encore moins soluble dans l'éther.

L'acide sulfurique dilué le décompose en CO^2,$C^2H^4O^2$, et SO^4AzH^4. La potasse le décompose de même en chassant l'ammoniaque ; l'acide sulfurique concentré le noircit, donne du gaz sulfureux et des gaz inflammables.

ÉTHER ÉTHYLCARBAMIQUE.

Éq... $C^6H^7AzO^4 = C^2AzH^2.C^4H^5.O^4$.
At... $C^3H^7AzO^2 = AzH^2.CO^2.C^2H^5$.

Syn. — *Uréthane.*

Formation. — 1° L'uréthane ou carbamate d'éthyle existe dans les produits de l'action du cyanogène sur l'alcool chlorhydrique (Pinner et Klein).

2° Il résulte de l'action de l'ammoniaque sur le carbonate d'éthyle ou sur le chlorocarbonate d'éthyle.

3° Il est formé par l'alcool et l'acide cyanique ou le chlorure de cyanogène.

4° On chauffe du nitrate d'urée, en tubes scellés, avec un excès d'alcool absolu à 120-130 degrés. Le produit de la réaction est traité par l'eau et épuisé par l'éther (Bunte).

Préparation. — 1° Quand on le prépare avec le carbonate d'éthyle, il suffit d'abandonner cet éther avec son volume d'ammoniaque dans un flacon bouché, jusqu'à ce que l'éther ait disparu. On évapore dans le vide.

2° Avec le chlorocarbonate la réaction est tellement vive qu'il y a parfois explosion. L'ammoniaque doit être en excès. Le résidu sec est introduit dans une cornue et distillé au bain d'huile : l'uréthane distille et cristallise en refroidissant.

3° Le procédé au chlorure de cyanogène donne un bon résultat en maintenant le mélange au bain-marie, pendant quelques heures, dans un fort ballon fermé à la lampe. Après refroidissement, on sépare le liquide du sel ammoniac formé et on le distille en séparant les premiers produits. On recueille ce qui passe au-dessus de 135 degrés (l'éther carbonique distillant à 126 degrés).

4° Le quatrième procédé de formation, procédé Bunte, peut être utilisé comme procédé de préparation.

Propriétés. — Corps blanc, cristallisant avec la plus grande facilité en larges cristaux minces et transparents, fusibles à 47-50 degrés (Creath), bouillant à 180 degrés (Wurtz). Il importe que l'uréthane soit absolument sèche, sans quoi sous l'influence de la chaleur une partie se décompose en produisant de l'ammoniaque.

Cet éther est très soluble dans l'eau, un peu moins soluble dans l'alcool.

La densité de vapeur a été trouvée égale à 3,14.

Chauffé avec de l'ammoniaque à 180 degrés, il donne de l'urée.

Avec l'anhydride acétique à 180 degrés, l'uréthane se dédouble conformément à l'équation suivante (Creath) :

$$C^2.AzH^2.C^4H^5.O^4 + C^8H^6O^6 = \underbrace{C^4H^3AzH^2O^2}_{\text{Acétamide.}} + \underbrace{C^4H^3.C^4H^5.O^4}_{\text{Éther acétique.}} + C^2O^4.$$

Le chlorure benzoïque à 150-160 degrés donne, avec l'uréthane, des gaz chlorhydrique et carbonique, et une matière cristalline, $C^{22}H^{12}Az^2O^8$, fusible à 163 degrés. C'est de l'*éther benzoyle-allophanique* (Kretzschmar).

A l'uréthane se rattachent des dérivés qui résultent du remplacement de H dans le groupe AzH^2 par un radical acide monovalent ou pouvant fonctionner comme tel. Ex : l'acétyluréthane.

ACÉTYLURÉTHANE.

Éq... $C^2AzH(C^4H^3O^2)C^4H^5O^4$.

At... $(C^2H^3O)HAz.CO^2C^2H^5 = \begin{matrix} AzH(C^2H^3O) \\ | \\ CO.OC^2H^5 \end{matrix}$.

On chauffe en vase clos, à 110 degrés, l'uréthane et le chlorure acétique (Salomon, Kretzschmar).

Ou, encore, on maintient à 100 degrés l'uréthane pendant quelques heures, en contact avec l'anhydride acétique (Creath).

Aiguilles, fusibles à 77-78 degrés, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, donnant avec la potasse alcoolique du carbonate de potasse, de l'ammoniaque et de l'éther acétique:

$$C^{10}H^9AzO^6 + 2KHO^2 = C^4H^3.C^4H^5.O^4 + C^2K^2O^6 + AzH^3.$$

DÉRIVÉS DE L'URÉTHANE PAR SUBSTITUTION D'UN RADICAL ALCOOLIQUE A H DANS LE GROUPE AzH^2.

MÉTHYLURÉTHANE.

Éq... $C^8H^9AzO^4$.

At... $C^4H^9AzO^2 = AzH(CH^3).CO^2.C^2H^5$.

Syn. — *Éther éthyl-méthylcarbamique.*

Liquide bouillant à 170 degrés (Schreiner).

DIURÉTHYLURÉTHANE.

Éq... $C^{10}H^{11}AzO^4$.

At... $C^5H^{11}AzO^2 = Az(CH^3)^2.CO^2.C^2H^5$.

Liquide bouillant à 139-140 degrés.

ÉTHYLURÉTHANE.

Éq... $C^{10}H^{11}AzO^4$.

At... $C^5H^{11}AzO^2 = AzH(C^2H^5).CO^2.C^2H^5$.

Syn. — *Éther éthyl-éthylcarbamique.*

On chauffe de l'éther éthylisocyanique $C^2AzC^4H^5O^2$ à 100 degrés avec de l'alcool absolu (Wurtz); ou de l'éthylamine avec de l'éther chlorocarbonique (Schreiner).

Liquide bouillant à 174-175 degrés.
La densité est égale à 0,9862 à 22 degrés.
Par ébullition avec la potasse, cet éther se décompose en ammoniaque, gaz carbonique, alcool et éthylamine.

PROPYLURÉTHANE.

Éq... $C^{12}H^{13}AzO^{4}$.
At... $C^{6}H^{13}AzO^{2} = AzH(C^{3}H^{7}).CO^{2}.C^{2}H^{5}$.

Même mode de formation que le corps précédent en partant de la propylamine (Schreiner).
Point d'ébullition : 186 degrés.

ISOAMYLURÉTHANE.

Éq... $C^{16}H^{17}AzO^{4}$.
At... $C^{8}H^{17}AzO^{2} = AzH(C^{5}H^{11})CO^{2}.C^{2}H^{5}$.

Préparé avec l'isoamylamine et l'éther éthylchlorocarbonique (Custer).
Liquide épais, huileux, amer, bouillant à 218 degrés, à peu près insoluble dans l'eau.
La densité est égale à 0,930.

DIISOAMYLURÉTHANE.

Éq... $C^{26}H^{27}AzO^{4}$.
At... $C^{13}H^{27}AzO^{2} = Az(C^{5}H^{11})^{2}CO^{2}.C^{2}H^{5}$.

On prépare comme l'éther précédent en partant de la diisoamylamine (Custer).
Huile bouillant à 246-247 degrés.
Ce corps reste liquide même à — 20 degrés.

De ces composés on peut rapprocher la *guanoline* et ses dérivés, sels, éthers, etc. (voy. *Alcalis artificiels*, p. 164).

OXALÉTHYLURÉTHANE.

Éq... $C^{14}H^{11}AzO^{10} = C^{2}AzH(C^{4}.C^{4}H^{5}.O^{8})C^{4}H^{5}.O^{4}$.

At... $C^{7}H^{11}AzO^{5} = \begin{matrix} AzH - CO.CO.OC^{2}H^{5} \\ | \\ CO.OC^{2}H^{5}. \end{matrix}$

SYN. — *Oxalocarbamate d'éthyle.*

Chauffez l'uréthane au bain d'huile, dans un appareil à reflux, avec du chlorure éthyloxalique en léger excès (Salomon) :

$$Cl.C^{4}O^{4}O^{2}C^{4}H^{5} + AzH^{2}.C^{2}O^{4}.C^{4}H^{5} = (C^{2}O^{4}.C^{4}H^{5}).AzH.(C^{4}O^{6}.C^{4}H^{5}).$$

Purifiez par cristallisation dans l'éther.

Aiguilles brillantes, fusibles à 45 degrés, solubles dans l'eau, l'éther et l'alcool.

ÉTHER PROPYLCARBAMIQUE.

Éq... $C^8H^9AzO^4$.
At... $C^4H^9AzO^2 = AzH^2.CO^2.C^3H^7$.

Cet éther est l'éther propylique normal.

Il a été obtenu par Cahours, en chauffant de l'alcool propylique et de l'urée.

Il se forme aussi par action de l'ammoniaque sur le chlorocarbonate de propyle (Römer).

Longs prismes, fusibles à 53 degrés, volatils à 194-196 degrés, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, légèrement solubles dans l'éther. Il donne un *dérivé avec l'aldéhyde benzoïque :*

$$C^{12}H^5.C^2H(AzH.C^2O^2.O^2C^6H^7)^2.$$

C'est une poudre cristalline, fusible à 143 degrés et sublimable (Bischoff).

ÉTHER ISOBUTYLCARBAMIQUE.

Éq... $C^{10}H^{11}AzO^4$.
At... $C^5H^{11}AzO^2 = AzH^2.CO^2.C^4H^9$.

Corps fusible à 55 degrés, bouillant à 206-207 degrés (Mylius).

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther (Humann).

ÉTHER ISOAMYLCARBAMIQUE.

Éq... $C^{12}H^{13}AzO^4$.
At... $C^6H^{13}AzO^2 = AzH^2.CO^2.C^5H^{11}$.

Le carbamate d'amyle a été obtenu, en 1849, par Medlock, en traitant par de l'ammoniaque liquide l'huile de pommes de terre saturée de gaz chlorocarbonique. Le mélange se prend en masse cristalline : on lave à l'eau froide pour enlever le sel ammoniac.

On fait réagir le chlorure de cyanogène et l'huile de pommes de terre. On distille ; l'amyluréthane passe vers 220 degrés.

On traite le chlorocarbonate d'isoamyle par l'ammoniaque aqueuse.

Il cristallise de sa solution dans l'eau bouillante en aiguilles soyeuses, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Ce corps est fusible à 60 ou 66 degrés, volatil à

220 degrés. La baryte caustique le décompose par distillation en carbonate, ammoniaque et huile de pommes de terre. L'acide sulfurique le dissout à froid sans le détruire ; à chaud, il forme de l'acide amylsulfurique, de l'ammoniaque, des gaz carbonique et sulfureux.

Combinaisons des éthers carbamiques et des aldéhydes.

On a préparé des combinaisons des éthers carbamiques avec l'aldéhyde ordinaire, les aldéhydes chlorés, l'aldéhyde butylique chloré, l'isovaléraldéhyde, et le furfurol (voy. *Encyclopédie chimique*, t. VII, Aldéhydes).

Nous ne décrirons point tous les composés obtenus, mais seulement quelques-uns des plus importants.

COMBINAISONS AVEC L'ALDÉHYDE ORDINAIRE

ÉTHYLIDÈNE-URÉTHANE.

Éq... $C^{16}H^{16}Az^2O^8 = C^4H^4(C^6AzH^6O^4)^2$.

At... $CH^3 - CH(C^3AzH^6O^2)^2 = CH^3-CH\begin{cases}AzH.CO.O.C^2H^5\\AzH.CO.O.C^2H^5.\end{cases}$

Formation. — Ce corps se forme lentement par action de l'uréthane sur l'acétaldéhyde :

$$2C^6H^7AzO^4 + C^4H^4O^2 = H^2O^2 + C^4H^4(C^6H^6AzO^4)^2.$$

Il se forme rapidement, et avec dégagement de chaleur, quand on ajoute à ce mélange quelques gouttes d'acide chlorhydrique étendu.

Propriétés. — Ce composé est en aiguilles fusibles à 126 degrés, peu solubles dans l'eau froide, facilement solubles dans l'alcool et l'éther et se décomposant, par l'action des acides étendus, en aldéhyde et uréthane. Il commence à bouillir à 182 degrés en se décomposant partiellement ; la température monte à 250 degrés, il distille alors un mélange du produit non décomposé et une huile piquante, plus lourde que l'eau.

De même que l'aldéhyde se combine à l'uréthane, de même l'aldéhyde trichloré ou chloral, s'y combine aussi directement pour former du *chloral-uréthane :*

$$C^4HCl^3O^2(C^6AzH^7O^4).$$

Le chloral-uréthane est en masses cristallines, insolubles dans l'eau froide,

fusibles à 103 degrés et se décomposant, par ébullition avec l'eau, en chloral et uréthane :

$$C^4HCl^3O^2.C^2H^2(C^4H^5)AzO^4 + H^2O^2 = C^4HCl^3O^2 + H^2O^2 + C^2H^2(C^4H^5)AzO^4.$$

Il y a en réalité formation d'hydrate de chloral :

$$C^4HCl^3O^2.H^2O^2.$$

MONOCHLORÉTHYLIDÈNE-URÉTHANE.

Éq... $C^{16}H^{15}ClAz^2O^8$.

At... $C^8H^{15}ClAz^2O^4 = CH^2.Cl.CH\left\langle\begin{matrix}AzH.CO.OC^2H^5\\AzH.CO.OC^2H^5.\end{matrix}\right.$

Formation. — 1° Par action d'une petite quantité d'acide chlorhydrique concentré sur une dissolution d'uréthane dans l'acétal monochloré en atomes : $CH^2Cl,CH(OC^2H^5)^2$ (Bischoff);

2° En faisant passer un courant lent de chlore dans une solution alcoolique concentrée d'acide cyanhydrique refroidie à zéro. On continue le courant gazeux pendant plusieurs jours et l'on arrête quand la solution se prend subitement en masse en dégageant du gaz carbonique et du chlorure de cyanogène. On ajoute de l'eau, on chauffe légèrement et par refroidissement l'eau abandonne la monochloréthylidène-uréthane en belles aiguilles (Bischoff).

Propriétés. — Fines aiguilles brillantes, fusibles à 140-147 degrés, solubles dans l'alcool et l'éther, insolubles dans l'eau, non distillables sans décomposition; cependant une partie se sublime non altérée.

La solution alcoolique précipite par addition d'eau.

Les alcalis, l'acide sulfurique, l'eau à 150 degrés, dédoublent ce corps en alcool, acide carbonique, ammoniaque et eau.

L'ammoniaque alcoolique à 150 degrés donne une substance fluorescente.

L'acide chlorhydrique, agissant à 100 degrés pendant vingt-quatre heures environ, donne du chlorure d'éthyle et des dérivés glycolliques (Bischoff, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. V, p. 83).

DICHLORÉTHYLIDÈNE-URÉTHANE.

Éq... $C^{16}H^{14}Cl^2Az^2O^8$.

At... $C^8H^{14}Cl^2Az^2O^4 = CHCl^2.CH\left\langle\begin{matrix}AzH.CO.OC^2H^5\\AzH.CO.OC^2H^5.\end{matrix}\right.$

Formation. — Corps obtenu par Stenhouse dans l'action du chlore sur une solution alcoolique de cyanure de mercure.

Dans cette préparation, le chlorure réagit d'abord sur le cyanure de mercure, puis le chlorure de cyanogène réagit sur l'alcool.

L'uréthane et l'acétal dichloré donnent :

$$C^2HCl^2.C^2H(O^2C^4H^5)^2 + 2\,AzH^2.C^2O^4C^4H^5 = C^{16}H^{14}Cl^2Az^2O^8 + 2\,C^4H^6O^2.$$

Préparation. — Grandes aiguilles fusibles à 120 degrés, solubles dans l'alcool et dans l'éther, à peine solubles dans l'eau froide.

Ce corps est stable en présence d'acide sulfurique froid, car cet acide le dissout sans le décomposer.

Il est soluble dans l'ammoniaque à chaud.

DIBROMÉTHYLIDÈNE-URÉTHANE.

Éq... $C^{16}H^{14}Br^2Az^2O^8$.
At... $C^8H^{14}Br^2Az^2O^4$.

Masses floconneuses blanches, cristallisant dans l'éther en larges cristaux, fusibles à 115-116 degrés (Bischoff).

CHLORAL-URÉTHANE.

Éq... $C^{10}H^8Cl^3AzO^6$.
At... $C^5H^8Cl^3AzO^3 = CCl^3.CH(OH).AzH.CO^2.C^2H$

ou $AzH.CH.OH.CCl^3$
|
$CO.OC^2H^5$.

Formation et préparation. — On ajoute de l'acide chlorhydrique concentré à une solution d'uréthane dans le chloral et on laisse en contact (Bischoff).

Il se forme des masses cristallines qu'on lave à l'eau et qu'on fait cristalliser dans l'alcool éthéré.

Ou, encore, on fait agir l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique concentré sur un mélange fondu d'hydrate de chloral et d'uréthane.

Propriétés. — Masse cristalline foliacée, fusible à 103 degrés, non distillable sans décomposition, insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool et dans l'éther et précipitant de ces solutions par addition d'eau. L'eau bouillante le dédouble en hydrate de chloral et en uréthane. Du reste, même en l'absence de l'eau; une température de 100 degrés suffit à le décomposer en chloral et uréthane.

BROMAL-URÉTHANE.

Éq... $C^{10}H^{8}Br^{3}AzO^{6}$.

At... $C^{5}H^{8}Br^{3}AzO^{3} = \begin{array}{l} AzH - CH.OH.CBr^{3} \\ | \\ CO.OC^{2}H^{5}. \end{array}$

Même procédé de formation que pour le corps précédent en partant du bromal (Bischoff).

On dissout la masse froide dans l'alcool chaud et on précipite par l'eau.

Précipité blanc, fusible à 132 degrés, insoluble dans l'eau.

ÉTHYLIDÈNE-PROPYLURÉTHANE.

Éq... $C^{20}H^{20}Az^{2}O^{8}$.
At... $C^{10}H^{20}Az^{2}O^{4} = CH^{3}.CH(AzH.CO^{2}.C^{3}H^{7})^{2}$.

On mélange, en présence d'un peu d'acide chlorhydrique fort, de l'éther propylcarbamique et de l'aldéhyde (Bischoff).

Aiguilles, fusibles à 115-116 degrés, très solubles dans l'alcool.

BUTYLCHLORAL-URÉTHANE.

Éq... $C^{14}H^{12}Cl^{3}AzO^{6}$.

At... $C^{7}H^{12}Cl^{3}AzO^{3} = \begin{array}{l} AzH.CH.OH.CBr^{3} \\ | \\ CO.OC^{2}H^{5}. \end{array}$

Il est préparé avec le butylchloral, l'uréthane et l'acide chlorhydrique. Petits prismes, fusibles à 123-125 degrés, décomposables par l'eau bouillante.

COMBINAISONS AVEC L'ALDÉHYDE VALÉRIQUE

L'aldéhyde valérique, l'uréthane et un peu d'acide chlorhydrique donnent :

Éq... $C^{22}H^{22}Az^{2}O^{8}$,
At... $C^{11}H^{22}Az^{2}O^{4} = (CH^{3})^{2}.CH.CH^{2}.CH(AzH.CO^{2}.C^{2}H^{5})^{2}$,

en longues aiguilles fusibles à 126 degrés, solubles dans l'alcool chaud. Elles sont décomposées en leurs constituants par l'acide chlorhydrique étendu à chaud.

Le *composé* analogue *monochloré* $C^{22}H^{21}ClAz^{2}O^{8}$ est en fines aiguilles, fusibles à 130 degrés. Il est plus stable que le produit précédent et se décompose, de même sous l'influence de l'acide chlorhydrique étendu à chaud.

COMBINAISONS AVEC LES ALDÉHYDES AROMATIQUES

Avec l'uréthane, en présence d'acide chlorhydrique, l'*aldéhyde benzoïque* donne : $C^{12}H^5.C^2H(AzH.C^2O^4.C^4H^5)^2$, en cristaux blancs, fusibles à 171 degrés, sublimables en chauffant avec précaution, décomposables par les acides étendus à chaud.

L'*aldéhyde cinnamique* donne : $C^{18}H^8(AzHC^2O^4C^4H^5)^2$, fusible à 135-143 degrés.

Le *furfurol* donne : $C^{10}H^4O^2(AzHC^2O^4C^4H^5)^2$, en aiguilles fusibles à 169 degrés, sublimables et insolubles dans l'eau.

L'*aldéhyde anisique* donne : $C^{14}H^7O^2.C^2H(AzHC^2O^4.C^4H^5)^2$, fusible à 171-172 degrés.

L'*aldéhyde salicylique*, en présence d'acide sulfurique, a donné à Bischoff une masse poisseuse, soluble dans l'alcool (*Ber. der deut. chem. Gesell.*, 1874, p. 1078).

ACIDES SULFOCARBAMIQUES ET THIOCARBAMIQUES, ET DÉRIVÉS DE CES ACIDES

D'une manière générale on peut dire que ces composés résultent de l'action réciproque du sulfure de carbone et de l'ammoniaque.

Les produits résultant de l'action réciproque du sulfure de carbone et de l'ammoniaque, composés sulfocarbamiques, ont été étudiés spécialement par Zeise (1), Debus (2), E. Mulder et W. Bettinck (3), Hlasiwetz et Kachler (4).

Ces chimistes sont arrivés à des résultats qui sont loin d'être concordants, aussi sera-t-il toujours bon, au cas de recherches sur cette question, de se porter aux mémoires originaux; nous indiquerons cependant les faits sur lesquels le doute ne semble pas devoir exister.

Le sulfure de carbone se dissout rapidement et en grande quantité dans l'alcool saturé de gaz ammoniac. Le mélange devient jaune, puis brunâtre; la liqueur reste alcaline quelle que soit la quantité de sulfure de carbone ajoutée. Bientôt le mélange prend une odeur d'hydrogène sulfuré.

17 volumes de sulfure de carbone, 45 volumes d'alcool et 100 volumes d'alcool saturé de gaz ammoniac bien sec, dans un flacon bouché, à la température de 12 à 14 degrés, donnent :

1° Au bout de dix minutes environ, un liquide jaune;

2° Au bout de vingt minutes environ, un liquide brun;

(1) Zeise, *Ann. de chim. et de phys.*, 1824, t. XXVI, p. 66.
(2) Debus, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, 1850, t. LXXIII, p. 26.
(3) Mulder et Bettinck, *Bull. de la Soc. chim.* [2], t, II, p. 58.
(4) Hlasiwetz et Kachler, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CLXVI, p. 137.

3° Un peu plus tard, des petits cristaux fins, dont la quantité augmente pendant une heure et demie;

4° Après ces premiers cristaux, une cristallisation différente commence. Il se forme des cristaux plus nets, souvent groupés en étoiles, brillants et nettement prismatiques. Ces cristaux se forment pendant trente à quarante heures. Les premiers cristaux (indiqués à 3°) peuvent alors disparaître complètement.

Les premiers cristaux (ceux indiqués à 3°) constituent le *sel rougissant* de Zeise : ils se colorent en effet rapidement en rouge sous l'influence de l'air, sont solubles dans l'eau en rouge brun. Ils précipitent les *sels de plomb* en rouge, de *mercure* au maximum, en jaune, de *cuivre*, en brun, et ces précipités se transforment rapidement en sulfure de carbone et sulfure métallique.

L'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique décomposent ce sel rouge : une huile lourde, rouge, acide, se sépare.

Ce sel serait $C^2S^6(AzH^4)^2$, et sa formation serait accompagnée de celle du sulfocyanate d'ammonium.

C'est le *sel rougissant* $C^2S^6(AzH^4)^2$ qui donne le second sel de Zeise (sel indiqué à 4°).

Le *second sel de Zeise* est, d'après Zeise, Hlasiwetz et Kachler, $C^4S^6Az^4H^{10}$, c'est-à-dire le sel ammoniacal d'un acide bibasique $C^4S^6Az^2H^4$. D'après ces chimistes, la formule atomique de l'acide serait :

$$C^2H^4Az^2S^3 = \begin{matrix} AzH^2.CS \\ AzH^2.CS \end{matrix}\!\!>\!S.$$

Pour Debus, le second sel de Zeise est simplement du disulfocarbamate d'ammoniaque.

ACIDES MONOSULFOCARBAMIQUES

La formule de l'acide monosulfocarbamique est $C^2AzH^3O^2S^2$, mais cette formule ne répond point forcément à un corps unique.

En form. atom. $CAzH^3OS$ répond à :

$$AzH^2.COSH \quad \text{ou à} \quad AzH^2.CSOH;$$

ou plutôt à :

$$\underbrace{CO<\begin{matrix} AzH^2 \\ SH \end{matrix}}_{\text{Acide oxysulfocarbamique.}} \quad \text{et} \quad \underbrace{CS<\begin{matrix} AzH^2 \\ OH. \end{matrix}}_{\text{Acide sulfoxycarbamique.}}$$

On connaît les sels et les éthers de $CO<\begin{matrix} AzH^2 \\ SH \end{matrix}$, tandis que $CS<\begin{matrix} AzH^2 \\ OH \end{matrix}$ n'est représenté que par ses éthers. Les éthers se forment par action de HCl concentré sur un mélange de sulfocyanate de potasse et d'alcool. L'alcool méthylique donne l'éther at. $AzH^2CO.SCH^3$, tandis que l'alcool éthylique donne en grande quantité $AzH^2.CS.OC^2H^5$.

ACIDE OXYSULFOCARBAMIQUE.

Éq... $C^2AzH^3O^2S^2$.

At... $CO\left\langle\begin{matrix}AzH^2\\SH.\end{matrix}\right.$

Formation. — Le sel ammoniacal $C^2AzH^2.AzH^4.O^2S^2$ a été obtenu par M. Berthelot en faisant réagir l'oxysulfure de carbone et l'ammoniaque.

Les deux corps réagissent, car l'oxysulfure et le gaz ammoniac sec étant mélangés forment aussitôt un composé cristallin. Bien que la réaction commence immédiatement, elle n'est en réalité complète qu'au bout de quelques heures :

$$C^2S^2O^2 + 2AzH^3 = C^2.AzH^2.AzH^4.O^2S^2.$$

Préparation. — On sature de l'alcool absolu avec du gaz ammoniac sec et l'on dirige dans la liqueur du gaz oxysulfure de carbone sec, jusqu'à saturation complète. Au bout de quelque temps le liquide se trouble et il se forme un magma de cristaux blancs : on le lave rapidement avec l'éther (Kretschmar).

Propriétés. — Ce sel ammoniacal est en cristaux incolores, très solubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

Sa solution aqueuse se dédouble, quand on la chauffe, en carbonate et en sulfhydrate acides d'ammoniaque, sans formation aucune de sulfocyanate :

$$C^2AzH^2.AzH^4.O^2S^2 + 2H^2O^2 = C^2H.AzH^4.O^6 + AzH^4.HS^2.$$

Les acides étendus le décomposent en oxysulfure et en sel ammoniacal :

$$C^2AzH^2.AzH^4.O^2S^2 + 2HCl = C^2O^2S^2 + 2(AzH^4Cl).$$

A 130-140 degrés le sel sec, chauffé en tube ou en vase clos pendant quelques heures, se transforme en acide sulfhydrique et en urée :

$$C^2AzH^2.AzH^4.O^2S^2 = H^2S^2 + C^2H^4Az^2O^2.$$

En présence d'oxyde de plomb hydraté, ou de carbonate de plomb, la désulfuration, et partant la formation d'urée, est bien plus facile. En maintenant une dissolution du sel avec du carbonate de plomb, à une douce chaleur, on obtient rapidement du sulfure de plomb et du gaz carbonique se dégage.

Quand il ne se forme plus de sulfure de plomb, on filtre ; on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré pour enlever ce qui peut rester de plomb, on filtre de nouveau et l'on amène à consistance sirupeuse. Par le refroidissement de beaux cristaux d'urée se séparent.

Une solution aqueuse concentrée et froide d'ammoniaque produirait aussi sous l'influence de l'oxysulfure de carbone, de l'oxysulfocarbamate d'ammoniaque ;

mais ce sel est ensuite décomposé par l'eau plus ou moins rapidement, suivant la température (Schmidt).

On peut empêcher la décomposition secondaire en agitant la liqueur avec de l'oxyde de plomb hydraté : on retrouve alors de l'urée.

L'oxyde de mercure décompose l'oxysulfocarbamate d'ammoniaque :

$$AzH^2.C^2O^2S^2.AzH^4 + Hg^2O^2 = C^2Az.AzH^4.O^2 + 2\,HgS + H^2O^2.$$

La liqueur obtenue fait une vive effervescence avec les acides; chauffée, elle perd cette propriété : on peut donc supposer que primitivement il s'est formé du cyanate d'ammoniaque, puis de l'urée.

Ce sel se combine aux aldéhydes avec élimination d'eau (Mulder) :

$$C^2AzH^2.AzH^4.O^2S^2 + 2\,C^{14}H^6O^2 = 2\,H^2O^2 + AzH^2.C^2O^2S^2(C^{14}H^6)^2.$$

Remarque sur la constitution de l'oxysulfocarbamate d'ammoniaque. — Ce sel doit être envisagé comme répondant à la formule atomique

$$CO\left\langle\begin{matrix}AzH^2\\S.AzH^4\end{matrix}\right., \quad \text{et non à} \quad CS\left\langle\begin{matrix}AzH^2\\O.AzH^4\end{matrix}\right.,$$

vu la facilité avec laquelle il donne de l'urée et non de la sulfo-urée. De plus, chauffé au bain-marie à 100 degrés en tubes scellés, avec du bromure d'éthyle, il donne un éther $CO\left\langle\begin{matrix}AzH^2\\SC^2H^5\end{matrix}\right.$ (Fleischer). Cet éther fond à 107-109 degrés et est, par conséquent, identique avec celui résultant de l'action de l'éther thiochloroformique, en atomes $Cl.CO.SC^2H^5$, sur l'ammoniaque, éther obtenu par Salomon.

Du reste l'isomère $CS\left\langle\begin{matrix}AzH^2\\O.C^2H^5\end{matrix}\right.$ fond à 38 degrés. Il est nommé *xanthogénamide.*

ÉTHERS DE L'ACIDE OXYSULFOCARBAMIQUE

ÉTHER MÉTHYLIQUE.

Éq... $C^4H^5AzO^2S^2$.
At... $C^2H^5AzSO = AzH^2.CO.SCH^3$.

Formation et préparation. — Il se forme par action de l'acide sulfocyanique naissant sur l'alcool méthylique.

On le prépare en ajoutant à une solution bouillante et concentrée de sulfocyanate de potasse dans l'alcool méthylique un excès d'acide chlorhydrique. L'isomère se forme en même temps en petite quantité (Blankenhorn).

L'acide chlorhydrique peut être en solution méthylique, ou en solution

aqueuse; dans ce dernier cas, la solution doit être concentrée. On sépare le chlorure de potassium formé, et par concentration on a des cristaux.

Propriétés. — Cet éther cristallise dans l'éther ordinaire en grands prismes monocliniques, gras au toucher, fusibles à 95-98 degrés, peu solubles dans l'alcool et dans l'eau bouillante, plus solubles dans l'éther qui, par évaporation, abandonne de beaux cristaux. Chauffé avec l'ammoniaque alcoolique, ce corps donne du mercaptan méthylique et de l'urée :

$$C^2H^5AzO^2S^2 + AzH^3 = C^2H^3.H.S^2 + C^2H^4Az^2O^2.$$

Avec l'aniline à 100 degrés on a de la diphénylurée et de l'ammoniaque :

$$C^2H^5AzO^2S^2 + 2\,C^{12}H^7Az = C^2H^3HS^2 + C^2H^2(C^{12}H^5)^2Az^2O^2 + AzH^3.$$

La solution alcoolique de cet éther est neutre et précipite en blanc, par le sulfate de cuivre, le chlorure mercurique et l'azotate d'argent.

ÉTHER ÉTHYLIQUE.

Éq... $C^6H^7AzO^2S^2$.

At... $C^3H^7AzSO = CO\left\langle\begin{matrix}AzH^2\\S.C^2H^5\end{matrix}\right.$

Syn. — *Thiouréthane.*

Formation. — On l'obtient dans plusieurs conditions :

1° En dirigeant de l'ammoniaque dans de l'éther éthylthiochloroformique (Salomon) :

$$C^2O^2S^2ClC^4H^5 + 2AzH^3 = AzH^2\,C^2O^2S^2C^4H^4 + AzH^4Cl;$$

2° En petite quantité par action de l'acide sulfocyanique naissant sur l'alcool éthylique (Blankenhorn).

On met l'acide sulfocyanique en liberté par de l'acide chlorhydrique concentré. Dans cette réaction il se forme surtout de l'éther thioallophanique;

3° Par action du bromure d'éthyle sur l'oxysulfocarbamate d'ammoniaque (Fleischer) :

$$C^2AzH^2.AzH^4.O^2S^2 + C^4H^5Br = AzH^4Br + C^2AzH^2.C^4H^5.O^2S^2;$$

4° Par action d'une solution alcoolique d'ammoniaque sur l'éther $C^2O^2(S^2C^4H^5)^2$ (Conrad, Salomon). Mais il se forme en petite quantité.

Propriétés. — Tables plates ou feuillets cristallins, fusibles à 107-109 degrés, à 108 degrés (Fleischer), à 102 degrés (Pinner). Ce corps est insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante, dans l'éther et dans l'alcool.

L'ammoniaque alcoolique le transforme en urée et mercaptan.

La potasse alcoolique donne à chaud du mercaptan et de l'ammoniaque.

L'acide phosphorique anhydre fournit du sulfocyanate d'éthyle. Il donne, avec l'azotate d'argent, le sulfate de cuivre et le sublimé, des précipités blancs et qui ne noircissent pas par l'ébullition.

ACIDE GLYCOLOXYSULFOCARBAMIQUE.

Éq... $C^6H^5AzS^2O^6 = AzH^2.C^2O^2S^2H(C^4H^2O^4)$.
At... $C^3H^5AzSO^3 = AzH^2.CO.SCH^2.CO^2H$.

Cet acide est un éther qui dérive de l'acide glycollique en tant qu'acide alcool.

Formation. — Quand on ajoute de l'acide chlorhydrique à un acétosulfocyanate, l'acide acétosulfocyanique se transforme immédiatement en acide glycoloxysulfocarbamique (Nencki, Claesson) :

$$C^2AzS^2.C^4H^3O^4 + H^2O^2 = C^6H^5AzS^2O^6.$$

Propriétés. — Tables rectangulaires ou prismes rhombiques, fusibles en se décomposant à 132-134 degrés (Claesson), à 143 degrés (Nencki), solubles dans l'alcool, dans l'eau chaude, et peu solubles dans l'éther. Chauffé à scc, cet acide se transforme en acide cyanique et en acide thioglycollique (Nencki).

Avec l'eau bouillante il donne de l'acide glycollique ; avec l'acide chlorhydrique concentré, dans la même condition de température, il donne le même acide, et C^2AzS^2 $(C^4H^3O^4)$.

Avec les métaux proprement dits il se forme immédiatement des sulfoglycollates.

Les alcalis le décomposent lentement en ammoniaque et thioglycollate.

L'acide azotique l'oxyde et donne :

$$(S^2O^6H)(C^4H^3O^4),\ C^4H^2O^3,\ CO^2,\ AzH^3,\ S^2H^2O^8.$$

Le *sel de potasse :*

$$C^6H^4KAzS^2O^6,$$

cristallise dans l'alcool en fines aiguilles, très solubles dans l'eau (Claesson).

Le *sel de chaux :*

$$C^6H^4CaAzS^2O^6 + H^2O^2,$$

cristallise en petits prismes déliés.

L'*éther méthylique*, $C^6H^5AzS^2O^6.C^2H^2$, a été préparé par Claesson.

Il se forme : 1° par l'action à chaud de l'esprit de bois et de l'acide chlorhydrique sur l'acide ;

2° Par action de l'acide sulfurique à 50 pour 100 sur une solution bouillante d'acétosulfocyanate de potasse dans l'alcool méthylique ;

3° En chauffant avec de l'acide chlorhydrique étendu l'éther méthyl-sulfocyanique.

Cet éther cristallise dans l'éther ordinaire ; il fond à 75-80 degrés.

Chauffé avec de l'esprit de bois et de l'iodure de méthyle, il forme de l'iodure de triméthylsulfine.

De l'acide carbaminosulfoglycollique on peut rapprocher :

L'*acide carboïmidocarbamino-disulfoglycollique* :

$$\text{Éq...}\ C^{12}H^8Az^2S^4O^{10},$$
$$\text{At...}\ C^6H^8Az^2S^2O^5 = AzH.C\begin{cases} S.CH^2.CO^2H \\ AzH.CO.S.CH^2.CO^2H, \end{cases}$$

obtenu par Claesson en évaporant une dissolution d'acide acéto-sulfocyanique dans l'éther aqueux : il y a fixation d'une molécule d'eau sur deux équivalents d'acide acétosulfocyanique qui se condensent en une molécule du nouvel acide.

Il est en aiguilles, presque insolubles dans l'eau froide, et peu solubles dans l'eau bouillante, fusibles en se décomposant à 149 degrés. Par ébullition avec l'eau lentement, avec l'acide chlorhydrique rapidement, il y a formation d'acide carbaminosulfoglycollique, soit d'acide carbonique, d'ammoniaque et d'acide sulfoglycollique. Cet acide déplace l'acide carbonique, mais est assez rapidement transformé par les bases en acide carbaminosulfoglycollique.

COMPOSÉS OBTENUS EN REMPLAÇANT H DANS LE GROUPEMENT AzH^2 PAR UN RADICAL ALCOOLIQUE

Dans l'acide oxysulfocarbamique, on peut supposer non seulement l'hydrogène lié au soufre, remplacé par un radical alcoolique, mais aussi un H du groupement amidogène remplacé par R, ce dernier radical étant identique avec le premier ou différent.

Hofmann a obtenu un composé ainsi constitué :

L'*éther éthyloxysulfoéthylcarbamique* :

$$\text{Éq...}\ C^{10}H^{11}AzS^2O^2,$$
$$\text{At...}\ C^5H^{11}AzSO = CO\begin{cases} AzH.C^2H^5 \\ S.C^2H^5, \end{cases}$$

par action à 120 degrés du mercaptan et de l'éther éthylisocyanique.

C'est une huile plus dense que l'eau, bouillant à 204-208 degrés, se décomposant sous l'action des alcalis et des acides en gaz carbonique, éthylamine et mercaptan.

ACIDE SULFOXYCARBAMIQUE.

Éq... $C^2AzH^3S^2O^2$.
At... $CAzHSO = CS\langle^{AzH^2}_{OH}$.

Cet acide, isomère de l'acide oxysulfocarbamique, n'a pas été isolé. Ses *éthers* prennent naissance par la réaction de l'ammoniaque en solution alcoolique sur les éthers xanthiques :

$$At... \quad CS\langle^{OR}_{SR'} + AzH^3 = CS\langle^{OR}_{AzH^2} + R'SH.$$

On les désigne par le nom de *xanthogénamides*.

Les xanthogénamides sont cristallisables, non volatils, décomposables par une solution alcoolique de potasse en sulfocyanate de potasse, ammoniaque et alcool. L'ammoniaque alcoolique donne de même, mais à plus haute température, du sulfocyanate d'ammoniaque et de l'alcool (Conrad, Salomon).

Comme les bases primaires, ils se combinent aux aldéhydes avec élimination d'eau :

$$2(C^2AzH^2S^2O^2.C^4H^5) + C^{10}H^{10}O^2 = H^2O^2 + 2(C^2AzHS^2O^2C^4H^5)C^{10}H^{10} + H^2O^2.$$

ÉTHER MÉTHYLIQUE.

Éq... $C^4H^5AzS^2O^2$.
At... $CH^5AzSO = AzH^2.CS.OCH^3$.

SYN. — *Méthylxanthogénamide.*

Éther obtenu par action de l'ammoniaque alcoolique sur le méthylxanthate d'éthyle et de méthyle (Salomon).

Cristaux, non volatils, fusibles à 43 degrés, décomposables par la potasse alcoolique en alcool méthylique, eau et sulfocyanate de potasse.

ÉTHER ÉTHYLIQUE.

Éq... $C^6H^7AzS^2O^2$.
At... $C^3H^7AzSO = CS\langle^{AzH^2}_{O.C^2H^5}$.

SYN. — *Éthylxanthogénamide, Xanthogénamide.*

Formation. — 1° Par action de l'éther diéthylxanthique et de l'ammoniaque alcoolique (Debus). On dirige le gaz ammoniac dans la solution alcoolique de l'éther diéthylxanthique et en vingt-quatre heures la réaction s'effectue. Le liquide soumis à la distillation dégage du sulfure d'ammonium et du sulfure d'éthyle. Le résidu évaporé au bain-marie, puis laissé dans le vide sulfurique, cristallise.

2° On peut remplacer l'éther diéthylxanthique par l'éther éthylméthylxanthique (Chancel).

3° L'ammoniaque agit de même sur le dioxysulfocarbonate d'éthyle ou composé mixte de Desains :

$$\text{At...}\quad (C^2H^5O.CS^2)^2 = \begin{matrix} C^2H^5.CS.S \\ C^2H^5.CS.S \end{matrix} \Big\rangle \text{ (Debus).}$$

En atomes la réaction est :

$$(C^2H^5.CS.S)^2 + 2AzH^3 = C^2H^5O,CSAzH^2 + C^2H^5O.CS^2.AzH^4 + S.$$

L'ammoniaque est dirigée à l'état de gaz dans la solution alcoolique du composé mixte éthylé. Ce liquide s'échauffe, se trouble et dépose des aiguilles de soufre. L'eau mère filtrée, évaporée dans le vide, laisse un résidu cristallin, imbibé d'un corps huileux, qu'on peut enlever avec l'éther. La solution éthérée renferme l'éthylxanthogénamide.

La solution éthérée de ce corps l'abandonne sous forme d'une huile qui cristallise au-dessous de 28 degrés en tables rhombiques.

Propriétés. — Cristaux solubles dans l'alcool qui, par évaporation lente, abandonne de gros cristaux, en prismes monocliniques, fusibles à 38 degrés (Salomon), ayant l'aspect de pyramides rhombiques à quatres faces et, quelquefois, présentant l'apparence du cube.

Ce corps, très peu soluble dans l'eau, est soluble presque en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther.

Chauffé progressivement, il commence à se décomposer vers 110 degrés ; à 175 degrés il entre en ébullition en se décomposant en mercaptan et en acide cyanurique :

$$3\,C^2S^2(AzH^2)(O^2C^4H^5) = 3\,C^2AzHO^2 + 3(C^4H^5.H.S^2).$$

Les solutions sont neutres et ne précipitent ni l'azotate d'argent, ni l'acétate de plomb, ni le sulfate de cuivre, ni le chlorure de baryum. Les chlorures platinique et mercurique précipitent.

Les oxydes d'argent, de plomb, de mercure et le carbonate d'argent donnent avec le xanthogénamide des sulfures métalliques et un composé volatil irritant. L'acide sulfurique concentré dissout cet éther à froid sans le décomposer et par addition d'eau on reprécipite l'amide. A chaud, il se dégage de l'acide sulfureux.

A chaud les solutions alcalines caustiques donnent de l'alcool et un sulfocyanate.

Avec la baryte on a :

$$C^2S^2(AzH^2)(O^2C^4H^5) = C^2AzHS^2 + C^4H^6O^2.$$

On aurait la même réaction avec la potasse alcoolique.

L'acide phosphorique anhydre donne du sulfocyanate d'éthyle (Salomon, Conrad).

Avec le chlorure de cuivre ou l'acide azoteux on a un produit d'oxydation, $C^{12}H^{10}Az^2S^2O^4$.

Debus a étudié les combinaisons du xanthogénamide avec différents sels, spécialement avec les sels de cuivre.

Il a obtenu :

1° $C^6H^7AzS^2O^2, Cu^2Cl$, en précipitant une solution aqueuse de l'éther par un excès de sulfate de cuivre, puis par l'acide chlorhydrique. Ce sel cristallise dans l'alcool en petits cristaux rhombiques. Ils sont solubles dans l'alcool chaud ou bouillant qu'ils colorent en brun ;

2° $2\,C^6H^7AzS^2O^2, Cu^2Cl$, quand le xanthogénamide est en excès. Tables rhombiques, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool bouillant.

Il existe encore une combinaison de 3 mol. de xanthogénamide avec Cu^2Cl, et de 4 mol. avec Cu^2Cl;

3° $2\,C^6H^7AzS^2O^2, Cu^2I$ et $3\,C^6H^7AzS^2O^2, Cu^2I$ se forment comme les composés en Cu^2Cl.

4° Des sulfocyanates :

$$C^6H^7AzS^2O^2.Cu^2(C^2AzS^2)\ ;$$
$$2\,C^6H^7AzS^2O^2.3\,Cu^2(C^2AzS^2)\ ;$$
$$C^6H^7AzS^2O^2, 10\,Cu^2(C^2AzS^2)$$

(Debus, *Ann. der Chem. und Phar.*, t. LXXII, p. 15).

ÉTHER OXYSULFOCYANÉ.

Éq... $C^{12}H^{10}Az^2S^2O^4$.

At... $C^6H^{10}Az^2SO^2 = S \langle {CAz.OC^2H^5 \atop CAz.OC^2H^5}$ (?).

Cet éther se rattache à l'éthylxanthogénamide dont il dérive par action de l'acide azoteux :

$$2(C^4H^5O^2.C^2S^2.AzH^2) + 2\,AzO^3 = C^{12}H^{10}Az^2S^2O^4 + 2\,H^2O^2 + S^2 + Az^2O^2.$$

Formation. — Il se forme par action du chlorure cuivrique sur l'éthylxanthogénamide, cet amide étant en solution alcoolique (Debus).

Propriétés. — Il cristallise dans l'alcool en prismes fins, volatils avec la vapeur d'eau sans décomposition, fusibles au-dessous de 100 degrés, facilement solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'eau, décomposables par la baryte à l'ébullition en gaz carbonique, ammoniaque, soufre et alcool.

Il n'est précipité ni par le chlorure mercurique, ni par le chlorure platinique, ni par l'azotate d'argent.

ÉTHER ISOBUTYLIQUE.

Éq... $C^{10}H^{11}AzS^2O^2$.
At... $AzH^2.CS.OC^4H^9$.

Formation. — Il est formé par action de l'ammoniaque alcoolique sur le dioxysulfocarbonate d'isobutyle (Mylius).

Un mélange d'alcool isobutylique et de sulfocyanate de potasse donne, par l'acide chlorhydrique, cet éther et son isomère (Blankenhorn).

Propriétés. — Il cristallise dans l'alcool ou dans l'éther en tables rhombiques blanc jaunâtre, fusibles à 36 degrés, décomposables à la distillation en grande partie en mercaptan isobutylique et acide cyanique.

ÉTHER ISOAMYLIQUE.

Éq... $C^{12}H^{13}AzS^2O^2$.
At... $AzH^2.CS.OC^5H^{11}$.

Même mode de préparation que l'éther précédent en partant de l'éther isoamylique (Johnson).

Corps huileux, insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le xanthogénamide et l'aldéhyde valérique se combinent en présence d'un peu d'acide chlorhydrique, puis d'alcool. Il y a séparation d'eau et le composé cristallin

$$C^{10}H^{10}(C^6H^6AzS^2O^2)^2$$

précipite (Bischoff).

Petits cristaux plats, très solubles dans l'alcool et peu solubles dans l'éther, fusibles à 108 degrés.

Chauffé avec de l'acide chlorhydrique étendu, il régénère ses composants, le xanthogénamide et l'aldéhyde isovalérique.

DÉRIVÉS ALCOOLIQUES DES ÉTHERS SULFOXYCARBAMIQUES

DÉRIVÉ ÉTHYLÉ DE L'ÉTHER ÉTHYLSULFOXYCARBAMIQUE.

Éq... $C^{10}H^{11}AzS^2O^2$.
At... $C^5H^{11}AzSO = AzH(C^2H^5).CS.OC^2H^5$.

Ce composé se forme par action à 110 degrés de l'alcool éthylique sur l'essence de moutarde éthylique (Hofmann).

C'est une huile à odeur de poireau, bouillant à 204-208 degrés, décomposable par les alcalis ou les acides étendus, avec fixation de deux molécules d'eau, en alcool, gaz carbonique, hydrogène sulfuré et éthylamine.

L'acide sulfurique concentré donne de l'oxysulfure de carbone.

DÉRIVÉ BUTYLÉ DE L'ÉTHER ÉTHYLSULFOCARBAMIQUE.

Éq... $C^{12}H^{11}AzS^{2}O^{2}$.
At... $AzH(C^{3}H^{5}).CS.OC^{2}H^{5}$.

Formation. — On fait réagir à 100 degrés l'essence de moutarde allylique et l'alcool éthylique (Hofmann).

Ce dérivé se forme aussi avec une solution alcoolique de potasse et l'essence de moutarde. Il se produit dans cette réaction un dithiocarbamate de potasse substitué $AzH(C^{6}H^{5})C^{2}S^{4}K$ (Will).

Propriétés. — Huile à odeur de poireau, bouillant à 210-215 degrés; d'une densité égale à 1 036 à 14 degrés (Will) et précipitant le chlorure mercurique.

ACIDE THIOSULFOCARBAMIQUE.

Éq... $C^{2}.AzH^{3}.S^{4}$.
At... $CAzH^{3}S^{2} = AzH^{2}.CS^{2}H = CS\langle^{AzH^{2}}_{SH}$.

SYN. — *Acide thiocarbamique, Acide dithiocarbamique ou disulfocarbamique.*

Cet acide représente de l'acide carbamique dans lequel tout l'oxygène est remplacé par du soufre; plus stable que l'acide carbamique, il a été obtenu en liberté.

Formation. — Par action, à froid, du sulfure de carbone sur l'ammoniaque alcoolique on obtient le sel ammoniacal :

$$C^{2}S^{4} + 2AzH^{3} = C^{2}AzH^{2}.AzH^{4}.S^{4}.$$

Préparation. — On doit employer des solutions alcooliques étendues, un excès de sulfure de carbone, et opérer de 10 à 15 degrés; on dissout dans 600 parties d'alcool à 95 degrés le gaz ammoniac provenant de 150 grammes de chlorure d'ammonium et l'on ajoute 96 parties de sulfure de carbone. Mulder et Bettnick, qui conseillent ces proportions, ordonnent d'abandonner ensuite le mélange à la température de 30 degrés environ. Les cristaux du sel ammoniacal qui se séparent sont moins colorés qu'avec l'alcool absolu. L'alcool à 85 degrés donne du reste des cristaux encore moins colorés.

Par action de l'acide chlorhydrique étendu sur la solution de ce sel, main-

tenue entre zéro et 10 degrés au maximum, on précipite l'acide en cristaux incolores.

Propriétés. — Aiguilles incolores, facilement solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

La solution aqueuse présente une réaction franchement acide. Cet acide est instable; chauffé avec l'alcool, il se décompose en sulfure de carbone et disulfocarbamate d'ammoniaque :

$$2(C^2AzH^3.S^4) = C^2S^4 + C^2.AzH^2.AzH^4.S^4.$$

Ce sel ammoniacal précipite.

Avec l'eau à chaud, même réaction, mais pas de précipitation; puis par concentration :

$$C^2.AzH^2.AzH^4.S^4 = H^2S^2 + C^2Az.AzH^4.S^2.$$

Une dissolution de potasse donne de même, à chaud :

$$C^2.AzH^2.AzH^4.S^4 + KHO^2 = KHS^2 + AzH^3 + 2H^2O^2 + C^2AzKS^2.$$

Les sels de cet acide donnent à 100 degrés des sulfocyanates :

$$C^2.AzH^2.M'.S^4 = H^2S^2 + C^2AzMS^2.$$

Le perchlorure de fer donne un précipité avec le sel ammoniacal; ce précipité, qui est noir, perd cette teinte par addition d'un excès de chlorure de fer : cette réaction différencie l'acide disulfocarbamique de l'acide sulfocyanique.

Avec les solutions métalliques on a les réactions suivantes :

Sulfate de zinc, précipité blanc;
Sulfate de cuivre, précipité jaune;
Sulfate de nickel, précipité jaune verdâtre;
Azotate d'urane, coloration rouge-sang;
Azotate de bismuth, précipité jaune;
Sublimé corrosif, précipité blanc.

Disulfocarbamates métalliques.

Sel ammoniacal :

$$C^2AzH^2.AzH^4.S^4.$$

La préparation de ce sel a été donnée plus haut. Il est en grands prismes, jaune-citron, ayant une faible odeur analogue à celle du sulfure d'ammonium, facilement solubles dans l'eau, et moins solubles dans l'alcool.

Il se combine directement aux aldéhydes avec séparation d'une molécule d'eau (Mulder).

Sel de zinc :

$$C^2AzH^2.Zn.S^4.$$

C'est un précipité pulvérulent.

Sel de plomb :

$$C^2AzH^2Pb.S^4.$$

Ce sel est un précipité blanc.

Sel de cuivre :

$$C^2AzH^2.Cu.S^4.$$

Précipité jaune pulvérulent, insoluble dans l'alcool.

Éthers disulfocarbamiques ou dithiocarbamiques.

Dérivés alcooliques de l'acide disulfocarbamique, le radical alcoolique remplaçant l'hydrogène acide.

L'acide disulfocarbamique se combine aux alcools avec élimination de H^2O^2 pour donner des éthers.

Si l'on admet qu'un radical alcoolique monovalent, tel que $C^{2n}H^{2n+1}$, se substitue à l'hydrogène, l'alcool perdant HO^2, ce radical remplace H du groupement C^2S^4H, et non H du groupe amidogène AzH^2. Décrivons ces différents éthers.

DISULFOCARBAMATE D'ÉTHYLE.

Éq... $C^6H^7AzS^4 = C^2H^3AzS^4.C^4H^4.$
At... $C^3H^7AzS^2 = AzH^2.CS^2.C^2H^5.$

SYN. — *Ether éthyldisulfocarbamique.*

Formation. — On dirige un courant d'hydrogène sulfuré dans de l'éther éthylsulfocyanique (Jeanjean) :

$$H^2S^2 + C^2Az.C^4H^5.S^2 = AzH^2.C^2S^4.C^4H^5.$$

On doit agir à 100 degrés et sous une pression de 2 atmosphères environ.

Propriétés. — L'éther ainsi obtenu cristallise dans l'éther ordinaire en cristaux rhombiques, doués d'une odeur insupportable, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther, et fusibles à 41-42 degrés. La potasse alcoolique ou l'ammoniaque alcoolique à froid, le décomposent en mercaptan éthylique et en sulfocyanate :

$$AzH^2.C^2S^4.C^4H^5 + KHO^2 = C^4H^5.H.S^2 + C^2AzKS^2 + H^2O^2.$$
$$AzH^2.C^2S^4.C^4H^5 + AzH^3 = C^4H^5.H.S^2 + C^2Az.AzH^4.S^2.$$

Il s'unit directement aux bromures et aux iodures alcooliques en donnant des composés cristallins du groupe des ammoniums :

$$AzH^2.C^2S^4.C^4H^5 + C^4H^5I = C^4H^5I.AzH^2.C^2S^4.C^4H^5.$$

L'éther éthyldisulfocarbamique précipite en blanc le sublimé, l'azotate d'argent et le sulfate de cuivre.

ÉTHER PROPYLIQUE.

Éq... $C^8H^9AzS^4$.
At... $C^4H^9AzS^2 = AzH^2.CS^2.C^3H^7$.

Cet éther se forme dans les mêmes conditions que l'éther précédent, en opérant avec le sulfocyanate d'isopropyle (Gerlich). Feuillets cristallins, rhombiques, fusibles à 97 degrés.

Dérivés dans lesquels le radical alcoolique remplace l'hydrogène de l'amidogène.

ACIDES DITHIOCARBAMIQUES SUBSTITUÉS, ET ÉTHERS DE CES ACIDES

On peut supposer qu'un radical monovalent remplace H du groupe amidogène AzH^2; on aura ainsi des acides dithiocarbamiques substitués, isomères avec les éthers précédents.

On constate que le sulfure de carbone ajouté à une dissolution éthérée d'une monamine primaire AzH^2R s'unit à elle dans le rapport de C^2S^4 à $2(AzH^2R)$, en donnant ainsi les sels d'un *acide disulfocarbamique substitué* :

$$C^2S^4 + 2(AzH^2R) = AzHR.C^2S^4AzH^3R.$$

L'*acide* $AzHR.C^2S^4H$ peut être isolé par l'acide chlorhydrique, et transformé par le sublimé en *sel de mercure :*

$$AzHR.C^2S^4Hg.$$

La réaction est :

$$2(AzHR.C^2S^4.AzH^3R) + Hg^2Cl^2 = 2(AzH^2R.HCl) + 2(AzHR.C^2S^4Hg).$$

Chauffé, le sel mercuriel donne :

$$AzHR.C^2S^4Hg = HgS + HS + C^2AzRS^2.$$

ÉTHYLDISULFOCARBAMATE D'ÉTHYLAMINE.

Éq... $C^{10}H^{14}Az^2S^4$.
At... $C^5H^{14}Az^2S^2 = AzH.C^2H^5.CS^2.AzH^3.C^2H^5$.

Il s'obtient au moyen de l'éthylamine et du sulfure de carbone (Hofmann).

Préparation. — On fait dissoudre l'éthylamine dans l'éther anhydre et pur et l'on ajoute peu à peu le sulfure de carbone, le mélange étant maintenu dans un milieu refroidi (Rudnew).

Propriétés. — Ce corps cristallise dans l'alcool en tables à six pans, fusibles à 103 degrés, facilement solubles dans l'eau et dans l'alcool.

C'est un composé peu stable, dont la solution alcoolique, à la température du bain-marie, se décompose partiellement en hydrogène sulfuré et diéthyl-sulfo-urée.

Avec l'iode on a la réaction suivante :

$$5C^{10}H^{14}Az^2S^4 + 3I^2 = 2(C^2Az.C^4H^5S^2) + C^2S^2(AzH.C^4H^5)^2$$
$$+ 2C^2S^4 + 6AzH(C^4H^5)HI + 3S^2 \text{ (Rudnew).}$$

De l'éthyldisulfocarbamate d'éthylamine on peut dégager l'acide éthyldisulfocarbamique, en ajoutant au sel d'éthylamine un peu d'acide chlorhydrique : l'acide se sépare d'abord à l'état huileux, mais cristallise bientôt.

Il importe de ne point ajouter un excès d'acide chlorhydrique, ce qui déterminerait la décomposition de l'acide éthyldisulfocarbamique en sulfure de carbone et éthylamine.

Le *sel d'argent* est un précipité blanc, qui chauffé avec l'eau donne du sulfure d'argent et de l'essence de moutarde éthylique (Hofmann) :

$$2(AzH(C^4H^5)C^2S^4Ag) = 2AgS + 2(C^2Az.C^4H^5.S^2) + H^2S^2.$$

Le deuxième H du groupe AzH^2 peut être remplacé par le radical éthyle, d'où l'*éthyldisulfocarbamate de diéthylamine*, composé assez stable, préparé par Grodzki (*Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XIV, p. 2756).

ACIDE TRIMÉTHYLCARBINOL-DISULFOCARBAMIQUE.

Éq... $C^{10}H^{11}AzS^4$.
At... $C^5H^{11}AzS^2 = AzH(C[CH^3]^3).CS^2H$.

Le groupement $C^2(C^2H^3)^3$ monovalent doit pouvoir remplacer H dans l'acide disulfocarbamique. En fait, conformément aux probabilités théoriques, ce corps existe.

Rudnew a obtenu un sel de cet acide par action, à zéro, du sulfure de

carbone, sur une solution éthérée de triméthylcarbylamine $AzH^2.C^2(C^2H^3)^3$. Ce sel cristalise en lamelles plates, peu stables et qui abandonnent facilement $AzH^2.C^2(C^2H^3)^3$.

ACIDE ISOAMYL-DISULFOCARBAMIQUE.

Éq... $C^{12}H^{13}AzS^4$.
At... $C^6H^{13}AzS^2 = (C^5H^{11})AzH.CS^2H$.

Le sel $(C^{10}H^{11})AzH.C^2S^4,AzH^3(C^{10}H^{11})$ se forme quand on mélange du sulfure de carbone, de l'éther et de l'isoamylamine (Hofmann). Il est en cristaux plats, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'eau et dans l'éther.

De ce sel l'acide chlorhydrique sépare l'acide, qui est à l'état huileux au moment où il précipite.

ACIDE ALLYL-DISULFOCARBAMIQUE.

Éq... $C^8H^7AzS^4$.
At... $C^4H^7AzS^2 = AzH(C^3H^5).CS^2H$.

On mêle du sulfocyanate d'allyle avec une solution alcoolique de sulfhydrate de sulfure de potassium (Will) :

$$C^2Az.C^6H^5.S^2 + KHS^2 = C^8H^6KAzS^4.$$

L'acide ne paraît pas exister à l'état de liberté.

Quand on veut décomposer les sels, de l'essence de moutarde précipite.

Sels de cet acide.

Le *sel de potasse :*

$$C^8H^6KAzS^4,$$

est en grands cristaux rhombiques tabulaires.

Le *sel de soude :*

$$C^8H^6NaAzS^4 + 3H^2O^2,$$

est un sel hydraté.

Le *sel ammoniacal :*

$$C^8H^6.AzH^4.AzS^4,$$

est en cristaux plats, folliacés.

Le *sel de baryte :*

$$C^8H^6BaAzS^4 + 2H^2O^2,$$

est en cristaux plats, facilement solubles dans l'eau.

Le *sel de plomb :*

$C^8H^6PbAzS^4$,

est un précipité jaune-citron, qui devient rapidement gris jaunâtre.

ACIDE SULFOSULFURAMIQUE.

Éq... $C^4H^4Az^2S^0$.
At... $C^2H^4Az^2S^3 = (AzH^2.CS)^2S$.

SYN. — *Acide thiosulfuramique, Acide thiuramique sulfuré.*

Formation. — Quand Zeise étudia la réaction du sulfure de carbone sur l'ammoniaque alcoolique, il admit que le second dépôt cristallisé qui se forme, dépôt formé après celui du sel rougissant et semblant résulter de la destruction du sel rougissant de Zeise, répondait à la formule $C^4H^{10}Az^4S^6$ et était le sel ammoniacal $C^4H^2(AzH^4)^2Az^2S^6$ de l'acide $C^4H^4Az^2S^6$.

D'après Zeise, le sel ammoniacal de cet acide prendra naissance par action du sulfure de carbone et de l'ammoniaque en présence de l'alcool absolu, le mélange étant maintenu froid :

$$2C^2S^4 + 4AzH^3 = C^4H^2(AzH^4)^2Az^2S^6 + H^2S^2.$$

Pour Hlasiwetz et Kachler, ce sel se forme dans les mêmes conditions, mais en ajoutant certains corps tels que le camphre ou l'acide phénique qui semblent agir en diminuant la solubilité du sel ammoniacal formé et en facilitant par conséquent la cristallisation.

Préparation. — Hlasiwetz et Kachler donnent (*Ann. der Chem. und Phar.*, t. CLXVI, p. 137) le procédé suivant :

On mélange 20 grammes de sulfure de carbone, 2 grammes de camphre, 40 grammes d'ammoniaque en solution alcoolique et l'on abandonne ce mélange dans une pièce dont la température est basse. Des cristaux se séparent, on attend aussi longtemps qu'ils se forment; on les sépare par décantation et on les laisse à l'air qui les décolore. On les reprend par un peu d'eau et le liquide est abandonné dans le vide au-dessus d'acide sulfurique ou de chaux vive.

Propriétés. — Cristaux obliques, incolores, facilement solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et encore moins solubles dans l'éther. Corps très peu stable, précipitant les sels de plomb et d'argent en jaune qui noircit rapidement; le chlore, le chlorure ferrique le transforment en acide sulfouramique disulfuré.

Quand du sel ammoniacal on veut séparer l'acide, on obtient par addition d'un acide minéral étendu une huile très instable qui se décompose bientôt en sulfure de carbone, acide sulfhydrique, soufre et sulfocyanate d'ammoniaque. Cet acide est bibasique.

Remarques sur l'acide sulfouramique sulfuré. — M. Schutzenberger (*Traité de chimie générale*, t. IV, p. 269) dit à propos de cet acide : « Nous ne pouvons pas trop saisir la différence entre les conditions indiquées pour la production du disulfocarbamate et du second sel de Zeise (sulfouramate sulfuré) et, à moins que les deux produits ne se forment simultanément, il doit y avoir une erreur d'analyse d'un côté ou de l'autre. »

Les oxydants faibles, le perchlorure de fer spécialement, transforment ce sel ammoniacal en sel ammoniac, sulfocyanate d'ammonium et en un composé cristallisable, en paillettes brillantes, de formule (form. atom.) $C^2H^4Az^2S^4$, que l'ébullition avec l'eau dédouble en sulfocyanate ammonique, soufre et sulfure de carbone.

Hlasiwetz et Kachler attribuent à ce produit, déjà étudié par Zeise et par Debus, la constitution exprimée par la formule atomique :

$$\left.\begin{matrix} AzH^2.CS \\ AzH^2.CS \end{matrix}\right\rangle S^2.$$

Son origine est expliquée simplement aux dépens du disulfocarbamate d'ammonium, l'excès de chlore du perchlorure de fer enlevant AzH^4 :

$$At\ldots\ 2(AzH^2CS.SAzH^4) + Cl^2 = 2AzH^4Cl + C^2H^4Az^2S^4.$$

Quant à sa synthèse aux dépens du sel (form. atom.) :

$$C^2H^2(AzH^4)^2Az^2S^3,$$

elle s'expliquerait par l'équation suivante :

$$At\ldots\ 2[C^2Az^2H^2(AzH^4)^2S^3] + Fe^2Cl^6 = C^2H^4Az^2S^4 + 2(CAz.AzH^4S) + 2AzH^4Cl + 2FeCl^2.$$

Sels.

Cet acide est bibasique, mais les sels qu'il forme avec les dissolutions métalliques noircissent rapidement. De tous les sels, le plus stable est le sel de cuivre dont on a pu faire l'analyse.

Le *sel de cuivre :*

$$C^4H^2Cu^2Az^2S^6,$$

est un précipité jaune-serin, passablement stable et qui n'est point décomposé par l'hydrogène sulfuré.

ACIDE THIURAMIQUE DISULFURÉ.

Éq... $C^4H^4Az^2S^8$.

At... $C^2H^4Az^2S^4 = \begin{matrix} AzH^2.CS.S \\ | \\ AzH^2.CS.S. \end{matrix}$

Formation. — Il a été dit plus haut que, d'après Hlasiwetz et Kachler, cet acide se forme par action du chlorure ferrique, en solution acide, sur le sel ammoniacal de l'acide précédent :

$$2[C^4H^2(AzH^4)^2Az^2S^6] + 2Fe^2Cl^3 = C^4H^4Az^2S^8 + 2(C^2Az.AzH^4.S^2) + 2AzH^4Cl + 2Fe^2Cl^2.$$

Il se forme encore par action du chlore ou de l'iode sur le disulfocarbamate d'ammoniaque :

$$2(AzH^2.C^2S^4.AzH^4) + Cl^2 = (AzH^2.C^2S^4)^2 + 2AzH^4Cl.$$
$$2(AzH^2.C^2S^4.AzH^4) + I^2 = (AzH^2.C^2S^4)^2 + 2AzH^4I.$$

Préparation. — La solution du thiuramate sulfuré d'ammoniaque doit être étendue. On l'acidule avec de l'acide chlorhydrique concentré et l'on ajoute une solution étendue de chlorure ferrique jusqu'à ce que la coloration rouge-sang reste persistante.

Propriétés. — Houppes blanc perlé, solubles dans l'alcool bouillant, décomposables par l'eau bouillante en soufre, sulfure de carbone et sulfocyanate d'ammonium.

La solution alcoolique de potasse dissout cet acide avec formation de sulfocyanate de potasse et plus souvent de sulfure de potassium.

On a le *sel diméthylhydrazinique* de cet acide en mélangeant le sulfure de carbone et la diméthylhydrazine (Renouf, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XIII, p. 2173). Ce sel est cristallin, et soluble dans l'eau.

II

GROUPE CYANIQUE

ACIDE CYANIQUE.

Éq... C^2AzHO^2.

At... $CAzHO = CO = Az - H$ ou $Az \left\{ \begin{matrix} CO'' \\ H. \end{matrix} \right.$

Syn. — *Acide isocyanique, Carbimide.*

Formation. — 1° On chauffe l'acide cyanurique (Wöhler et Liebig);

2° On chauffe de l'urée avec l'anhydride phosphorique (Weltzien);

3° Le cyanate de potasse se forme en chauffant au rouge sombre du cyanure de potassium et de l'oxyde de manganèse;

4° On dirige un courant de cyanogène dans une solution de potasse caustique; il est alors accompagné de cyanure de potassium;

5° Par action d'un courant électrique sur le cyanure de potassium (Kolbe);

6° Par action du chlorure de cyanogène sur une solution de potasse;

7° Par action de la chaleur rouge sur le carbamate de potasse.

Dans toutes ces réactions on n'obtient pas toujours l'acide cyanique, mais des cyanates. De ces sels on ne peut pas séparer l'acide cyanique, car il se décompose sous l'influence de l'eau, au moment où il est mis en liberté, en acide carbonique et ammoniaque. On l'obtient libre par la distillation sèche de l'acide cyanurique ou en chauffant l'urée avec de l'anhydride phosphorique.

Préparation. — On chauffe de l'acide cyanurique bien sec, sur lequel on fait passer un courant de gaz carbonique, dans un tube à combustion recourbé à angle droit; on chauffe d'abord à l'angle du tube et peu à peu les autres portions : on refroidit les vapeurs dans un mélange réfrigérant. On opère encore dans une petite cornue et l'on chauffe rapidement.

Propriétés. — L'acide cyanique est un liquide acide, incolore, doué d'une odeur piquante et pénétrante, comparable à celle de l'acide acétique et stable au-dessous de zéro. Il exerce sur la peau une action caustique. Lorsqu'il n'est plus maintenu dans un mélange réfrigérant, il se trouble et se transforme rapidement, en dégageant de la chaleur et en faisant explosion, en une masse blanche, amorphe, insoluble dans l'eau, le *cyamélide*, lequel est un polymère de l'acide cyanique en lequel il se retransforme par distillation.

L'acide cyanique se décompose sous l'influence de l'eau en acide carbonique et ammoniaque, $C^2AzHO^2 + H^2O^2 = C^2O^4 + AzH^3$. Sa densité à zéro $= 1140$; à -20 degrés $= 1{,}1558$-$1{,}156$.

La densité de vapeur est 1,50 (corr. 1,49).

L'ensemble des réactions de l'acide cyanique tend à le faire considérer comme une carbonylamine, *en atomes* $Az\left\{\begin{matrix}CO''\\H,\end{matrix}\right.$ plutôt que comme l'acide cyanique normal $Az \equiv C - OH$. La distinction nette entre ces deux groupes de corps ne s'établit que pour les dérivés forméniques, éthers cyaniques, éthers isocyaniques.

Le coefficient de dilatation de l'acide cyanique liquide croît très rapidement quand la température s'élève, comme pour les liquides très volatils; il est 0,00033 de — 20 degrés à — 14 degrés; 0,00070 de — 20 degrés à zéro; 0,00084 de — 3 degrés à zéro (Troost et Hautefeuille).

L'acide cyanique dégage en se transformant en cyamélide $17^c,63$ pour la formule C^2AzHO^2; soit, si le cyamélide était $3(C^2AzHO^2)$, $52^c,89$.

On constate, quand de l'acide cyanique liquide maintenu d'abord à basse température est échauffé, que la vapeur d'acide cyanique arrivée à une tension maxima se transforme peu à peu; la tension de vapeur diminue jusqu'à une valeur minima, qui représente la tension de transformation.

Les cyanates alcalins sont solubles dans l'eau et se transforment par l'ébullition de leurs solutions aqueuses en carbonate et en ammoniaque :

$$2C^2AzKO^2 + 3H^2O^2 = 2AzH^3 + C^2K^2O^6 + C^2O^4.$$

Le cyanate d'ammoniaque en solution aqueuse se convertit en urée ou carbamide. Les cyanates des amines primaires et secondaires se conduisent de même.

L'acide cyanique, quand il est combiné aux métaux alcalins, présente une grande stabilité, car ces corps supportent le rouge sombre sans se décomposer; c'est en effet à cette température qu'ils se forment.

Les métaux alcalino-terreux donnent des cyanates moins stables, car ils se transforment, à température élevée, en sels de cyanamide; le cyanate de thallium et vraisemblablement les cyanates de métaux proprement dits, se conduisent ainsi (Dreschel) :

$$2C^2AzCaO^2 = C^2O^4 + C^2Az^2Ca^2.$$

L'acide cyanique peut être combiné à l'acide chlorhydrique.

Le *composé* $C^2AzHO^2.HCl$ se forme par action du gaz chlorhydrique sec sur le cyanate de potasse (Wöhler). C'est un liquide émettant des vapeurs, se décomposant, quand la température s'élève, en acide chlorhydrique et en cyamélide. L'eau le décompose instantanément en gaz carbonique et chlorhydrate d'ammoniaque. Avec l'alcool il donne de l'acide chlorhydrique et de l'éther cyanurique. A la température ordinaire, ce composé se décompose peu à peu en donnant du chlorhydrate d'ammoniaque, de l'acide chlorhydrique, du gaz carbonique et du cyamélide.

Il se combine à l'épichlorhydrine pour donner l'anhydride chloroxypropylcarbamique.

En présence d'aldéhyde ordinaire, il se combine à ce corps en donnant

de l'acide trigénique; l'acide cyanique et le chloral se combinent pour donner, non l'acide trigénique trichloré, mais le composé

$$(C^4HCl^3O^2)^2.C^2AzHO^2,$$

qui fond à 168-170 degrés, et se détruit à 200 degrés.

L'acide cyanique combiné au potassium, c'est-à-dire le cyanate de potasse, en présence d'amalgame de sodium, donne du formamide.

Sels de l'acide cyanique.

ISOCYANATES.

CYANATE D'AMMONIAQUE.

Éq... $C^2Az.AzH^4.O^2$.
At... $CO:Az.AzH^4$.

Il se forme : 1° quand des vapeurs cyaniques rencontrent des vapeurs d'ammoniaque sèche;

2° Par action du sulfate neutre d'ammoniaque sur le cyanate de potasse :

$$2C^2AzKO^2 + S^2(AzH^4)^2O^8 = 2C^2Az(AzH^4)O^2 + S^2K^2O^8.$$

Propriétés. — Masse solide, blanche, soluble dans l'eau; se transformant lentement à froid, rapidement à chaud, lorsqu'il se trouve en solution aqueuse, en son isomère, l'urée.

CYANATE DE POTASSE.

Éq... C^2AzKO^2.
At... $CO:AzK$.

Le procédé de formation ordinairement suivi consiste à oxyder le cyanure de potassium. On prend à cet effet un composé cédant facilement de l'oxygène, et l'on opère en évitant la présence de l'eau et en chauffant. Pratiquement, il est préférable d'agir sur le ferrocyanure de potassium sec, dont le prix est moindre que celui du cyanure; il est mieux encore d'additionner ce ferrocyanure de carbonate de potasse.

La réaction est :

$$2(Cy^6Fe^2K^4) + 2(C^2K^2O^6) + 2O^{13} = 2Fe^2O^3 + 2C^2O^4 + 12(CyKO).$$

Préparation. — 1° On fond ensemble 8 parties de prussiate jaune bien sec et 3 parties de carbonate de potasse, et l'on ajoute peu à peu en six fois

15 parties de minium. Après chaque addition, ou remue la masse et l'on maintient une demi-heure à fusion tranquille (Clemm). Le cyanate décanté de dessus le plomb est pulvérisé et épuisé par l'alcool à 86 degrés.

2° On peut prendre 850 parties de prussiate, 318 parties de carbonate de potasse et ajouter toutes les dix minutes 300 à 400 parties de minium, ajouter en tout environ 1900 parties, maintenir la chaleur une demi-heure après addition de la dernière partie de minium et terminer comme plus haut (Lea);

3° On peut employer, comme oxydant, le chromate de potasse (Chichester, *Jahresb.*, 1875, p. 238);

4° Wurtz recommande le procédé de Wöhler qu'il modifie comme il suit : 2 parties de prussiate jaune bien sec et en poudre fine sont intimement mêlées avec 1 partie de bioxyde de manganèse finement pulvérisé, tamisé et séché de façon à en chasser toute l'eau hygrométrique qu'il renferme. Ce mélange est chauffé dans une capsule en tôle plate.

Avant d'arriver au rouge, le bioxyde de manganèse réagit sur le prussiate; la réaction commence en des points différents et s'étend à toute la masse qui du gris passe au noir.

On remue continuellement le mélange avec une spatule de fer, et la masse devient pâteuse. Par le refroidissement, on a un produit dur qu'on pulvérise, et qu'on épuise par l'alcool à 82 degrés. Ce degré présente de l'importance, car l'alcool plus concentré épuise mal la masse saline; moins concentré, il décompose partiellement le cyanate. Par le refroidissement, le cyanate de potasse se sépare en paillettes très blanches. Les cristaux sont séparés, égouttés, lavés à l'alcool absolu froid et séchés à l'étuve.

Propriétés. — Le cyanate de potasse est en petits cristaux plats ou en aiguilles, dont la densité égale 2,048 (Mendius) ou 2,056 (Schröder). Il est facilement soluble dans l'eau, légèrement soluble dans l'alcool coupé d'eau et froid, insoluble dans l'alcool absolu. Sa solution aqueuse se transforme assez vite en ammoniaque et bicarbonate de potasse :

$$C^2AzKO^2 + 2H^2O^2 = C^2HKO^6 + AzH^3.$$

L'acide sulfhydrique transforme le cyanate de potasse, sous l'influence de la chaleur, en sulfure de potassium, sulfocyanate de potasse et sulfure d'ammonium.

L'acide chlorhydrique étendu le décompose instantanément en acide carbonique et chlorhydrate d'ammoniaque.

L'amalgame de sodium transforme en solution neutre, la neutralisation étant obtenue avec de l'acide chlorhydrique, le cyanate de potasse en formiamide (Basarow) :

$$C^2AzKO^2 + H^2 + HCl = KCl + \underbrace{C^2H^3AzO^2}_{\text{Formiamide}}.$$

Le cyanate de potasse sert à préparer d'autres cyanates métalliques, peu ou point solubles, et qu'on obtient par double décomposition : cyanates de plomb, d'argent, etc.

L'isocyanate de potasse se comporte avec les sels des acides amidés comme avec le sulfate d'ammoniaque, en donnant des urées substituées. C'est ainsi qu'avec le sulfate d'acide amidobenzoïque, il fournit de l'acide oxybenzuramique ou uramidobenzoïque (Menschoutkine).

Il forme des sels doubles avec les cyanates de platine et de cobalt. Le dernier sel est assez stable, en grandes tables quadratiques d'un beau bleu. Le sel double de platine est moins stable (Blomstrand, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, 1869, p. 202).

La chaleur de formation du cyanate de potasse est pour

$$Az + C^2K + O^2 = C^2AzKO^2 = 81^{gr},1 = +116^{Cal},5.$$

A l'état solide, on a $+ 116^c,5$.

A l'état dissous $+ 111^c,5$.

La chaleur de dissolution de ce corps est donc égale à $- 5^c,2$ ou $- 5^c,17$ (M. Berthelot).

Cyanate de baryte :

Éq... C^2AzBaO^2.
At... $(CO:Az)^2Ba$.

A un mélange de cyanate de potasse et d'acétate de baryte on ajoute de l'alcool. On l'obtient encore en fondant le cyanurate de baryte.

Fines aiguilles solubles dans l'eau ; très peu solubles dans l'alcool absolu.

Cyanate de thallium, C^2AzTlO^2 (Kuhlman, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CXXVI, p. 78 ; Lamy, *Ann. de phys. et de chim.* [3], t. LXVIII, p. 434). — Même mode de préparation que pour le sel de baryum.

Cyanate de plomb, C^2AzPbO^2. — Ce sel est un précipité cristallin, peu soluble dans l'eau.

Quand ce sel est sec, il se conserve très bien, ce qui fait qu'il peut être utilement employé pour préparer l'acide cyanique. Avec le sulfate d'ammoniaque, il donne facilement de l'urée absolument pure.

Pour le préparer, on précipite d'abord le cyanate de potasse par l'azotate de baryte, ce qui sépare de la baryte à l'état de carbonate par action sur le carbonate de potasse. On précipite ensuite la liqueur filtrée par l'azotate de plomb (Williams).

Cyanate d'argent, C^2AzAgO^2. — Ce sel est un précipité blanc très lourd. Densité = 4,004 (Mendius).

Il est à peu près insoluble dans l'eau, très légèrement soluble dans l'eau bouillante et facilement soluble dans l'ammoniaque. Cette dernière solution abandonne des paillettes cristallines d'une combinaison peu stable, qui, d'après Wöhler, est formée de cyanate d'argent et d'ammoniaque. L'acide azotique étendu dissout le cyanate d'argent en le décomposant.

Le gaz chlorhydrique en sépare, avec dégagement de chaleur, de l'acide

cyanique, qui se transforme immédiatement en cyamélide si l'on ne prend soin de refroidir.

Sel double de potasse et de cobalt, $C^2AzCoO^2.C^2AzKO^2$. — Ce sel est très stable; il est en tables quadratiques d'un beau bleu (Blomstrand, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, 1869, p. 202; *Jour. für prakt. Chem.* [2], t. III, p. 206).

Sel double de potasse et de platine :

$$C^2AzKO^2.KCl.PtCl^4 + H^2O^2.$$

Ce sel se forme quand on mélange une solution alcoolique froide de chlorure platinique et du cyanate de potasse.

C'est un précipité jaune, insoluble dans l'alcool et soluble dans l'eau. L'eau bouillante le décompose (Clarke, Owens, *Am. chem. Jour.*, t. III, p. 350).

Éthers isocyaniques.

Syn. — *Éthers cyaniques de Wurtz, Carbonylamines.*

Formation. — Les éthers isocyaniques ne s'obtiennent pas par action du carbimide sur les alcools. Ces éthers isocyaniques, ou carbimides substitués, se forment par les méthodes suivantes :

1° On distille au bain d'huile un mélange d'isocyanate de potasse et d'un sel d'éther acide :

$$\text{Éq...}\ C^2AzKO^2 + S^2KRO^8 = S^2K^2O^8 + C^2AzRO^2.$$
$$\text{At...}\ CO{:}AzK + SO^4KR = SO^4K^2 + CO{:}Az.R.$$

2° On oxyde, par l'oxyde d'argent, les carbylamines substituées :

$$\text{Éq...}\ C^2AzR + Ag^2O^2 = Ag^2 + C^2AzRO^2.$$
$$\text{At...}\ CAz.R + Ag^2O = Ag^2 + CO : AzR.$$

On peut remplacer l'oxyde d'argent par l'oxyde de mercure (Gautier).

Propriétés. — Les carbonylamines sont des liquides volatils, à odeur repoussante, ayant quelque chose de l'odeur des carbylamines. Elles se transforment, comme l'acide cyanique, en composés condensés, éthers isocyanuriques, $3C^2AzRO^2 = C^6Az^3R^3O^6$.

Faisons remarquer ici que les éthers cyaniques de Cloëz sont moins volatils que les éthers isocyaniques. Les alcalis et l'acide chlorhydrique les dédoublent en alcools et en acides cyanique et cyanurique.

Ces éthers peuvent s'unir aux hydracides, en formant des composés cristallisés.

Les alcalis leur font subir la même décomposition qu'au carbimide ; dans le cas du carbimide on a de l'ammoniaque ; dans le cas d'un carbimide substitué, ou éther isocyanique, on a une amine :

$$C^2AzHO^2 + 2KOHO = C^2K^2O^6 + AzH^3.$$
$$C^2AzRO^2 + 2KOHO = C^2K^2O^6 + AzH^2.R.$$

Traités par l'ammoniaque ou les éthers ammoniacaux, ils donnent des urées composées ; l'acide isocyanique, dans ces conditions, donne de l'urée simple, car le cyanate d'ammoniaque, qui peut se former quand des vapeurs d'acide cyanique arrivent dans du gaz ammoniac sec, se transforment en urée (Liebig et Wöhler) :

$$C^2AzHO^2 + AzH^3 = \underbrace{C^2H^4Az^2O^2}_{\text{Urée}}.$$

$$C^2AzRO^2 + AzH^3 = \underbrace{C^2H^3RAz^2O^2}_{\text{Urée monosubstituée}}.$$

$$C^2AzRO^2 + \underbrace{AzH^2R'}_{\text{Amine primaire}} = \underbrace{C^2H^2RR'Az^2O^2}_{\text{Urée bisubstituée}}.$$

Les éthers isocyaniques se convertissent spontanément en éthers cyanuriques.

Par action de l'eau, on a :

$$2C^2AzRO^2 + H^2O^2 = C^2O^4 + \underbrace{C^2H^2R^2Az^2O^2}_{\text{Urée bisubstituée}}.$$

Par action de l'alcool, on a :

$$C^2AzRO^2 + \underbrace{R'.HO^2}_{\text{Alcool}} = \underbrace{C^2HRR'AzO^4}_{\text{Éther d'uréthane}}.$$

Les acides organiques monobasiques donnent :

$$C^2AzRO^2 + R'HC^2O^4 = C^2O^4 + \underbrace{R'.C^2O^2AzHR}_{\text{Amide monosubstitué}}.$$

Les anhydrides des acides monobasiques donnent du gaz carbonique et un amide.

ÉTHER MÉTHYLISOCYANIQUE.

Éq... $C^2Az.C^2H^3.O^2$.
At... $C^2H^3AzO = CH^3.Az{:}CO$.

Préparation. — 1° On le prépare en distillant un mélange de deux parties de sulfométhylate de potasse et d'une partie de cyanate de potasse sec et récemment préparé; car un cyanate même bien sec, mais préparé depuis quelque temps, ne peut servir à cette préparation, mais est encore bon pour préparer un acide cyanurique.

On distille au bain d'huile, la réaction commence à environ 180 degrés. La masse fondue émet des vapeurs blanches, qu'on condense dans des récipients entourés d'un mélange réfrigérant.

On ne réussit cependant point à condenser toutes les vapeurs, car des gaz non condensables en entraînent une partie en dehors des appareils à condensation. On dirige ces derniers gaz, soit en dehors, soit dans un flacon bien refroidi contenant de l'ammoniaque (Wurtz).

2° A 1 molécule de méthylcarbylamine bien refroidie, on ajoute 1 molécule d'oxyde de mercure. Le mélange est chauffé progressivement au bain-marie, sans dépasser 45 degrés. L'oxyde de mercure est réduit en même temps qu'il se dégage du gaz carbonique en petite quantité et surtout de l'oxyde de carbone. Les vapeurs condensées donnent un liquide qui est mis une seconde fois en contact avec l'oxyde mercurique et distillé de nouveau (M. A. Gautier).

Propriétés. — Liquide très mobile, surnageant les cristaux d'éther cyanurique qui se produisent en même temps.

Cet éther isocyanique se distingue des autres éthers de même constitution par la grande facilité avec laquelle il se transforme en son polymère, l'éther méthylcyanurique. En effet, lorsqu'on abandonne un tube renfermant de l'éther méthylisocyanique pur, le tube étant scellé à la lampe, il se sépare assez vite des cristaux volumineux transparents et réguliers, puis tout le liquide se transforme en une masse cristalline.

L'éther méthylcyanique bien rectifié bout à 40 degrés (Wurtz), à 43-45 degrés (Gautier).

Quand on prépare l'éther méthylisocyanique par le second procédé indiqué (2°), la réaction est complexe. On a :

$$C^2Az.C^2H^3 + Hg^2O^2 = Hg^2 + C^2Az.C^2H^3.O^2.$$

En même temps il se forme :

$$C^2Az.C^2H^3 + 2O^2 = \underbrace{C^4H^5AzO^4}_{\text{Diformamide.}} \quad \text{ou} \quad Az\left\{\begin{matrix} C^2HO^2 \\ C^2H^2O^2 \\ H. \end{matrix}\right.$$

Ce diformamide, se décomposant par la chaleur, donne :

$$Az \left\{ \begin{array}{l} C^2HO^2 \\ C^2HO^2 \\ H \end{array} \right. = C^2O^2 + \underbrace{Az \left\{ \begin{array}{l} C^2HO^2 \\ H \\ H. \end{array} \right.}_{\text{Formamide.}}$$

Le formamide se combine à l'éther méthylcyanurique, qui se forme comme produit de la transformation de l'éther méthylisocyanique, et donne un corps fusible à 175 degrés et trouvé par A. Gautier dans les résidus de la réaction, mêlé au mercure et à son oxyde.

La formule de ce corps est :

$$(C^2Az.C^2H^3.O^2)^3Az \left\{ \begin{array}{l} C^2HO^2 \\ H^2. \end{array} \right.$$

Ce corps n'est point, du reste, le seul qui puisse se produire par action de l'oxyde mercurique sur la méthylcarbylamine. En présence d'éther, il se forme une combinaison d'éther méthylcyanurique (1 équivalent) et de diformamide (1 équivalent). Cette combinaison est cristallisable et fond à 163 degrés.

On doit cependant remarquer que la méthylcarbylamine, oxydée par l'oxyde de mercure, peut être intégralement transformée en isocyanate de méthyle (M. A. Gautier).

ÉTHER ÉTHYLISOCYANIQUE.

Éq... $C^2Az.C^4H^5.O^2$.
At... $CAz.C^2H^5.O = C^2H^5.AzCO$.

SYN. — *Éthylcarbonylamine.*

Préparation. — 1° On distille au bain d'huile un mélange de deux parties de sulfovinate de potasse et d'une partie de cyanate de potasse sec. A 180 degrés, la masse fond en émettant des vapeurs blanches que l'on condense en refroidissant avec soin. Le liquide obtenu est rectifié en ne passant pas 100 degrés, température largement suffisante pour distiller tout l'éther cyanique. Dans le vase distillatoire reste l'éther cyanurique qui se prend en cristaux.

On rectifie de nouveau le produit distillé liquide et l'on isole ce qui passe à 60-62 degrés.

2° On laisse plusieurs jours en contact à froid l'éthylcarbylamine et l'oxyde d'argent; elle se transforme en isocyanate d'éthyle (M. A. Gautier).

Propriétés. — Liquide incolore, bouillant à 60-62 degrés, d'une densité égale à 0,8981 (Wurtz), doué d'une odeur forte et irritante. Quand cet éther est pur, il n'éprouve pas d'altérations spontanées.

Les principales réactions sont les suivantes :

L'eau le décompose en gaz carbonique et diéthylurée :

$$2(C^2Az.C^4H^5.O^2) + H^2O^2 = C^2O^4 + \underbrace{C^2H^2(C^4H^5)^2Az^2O^2}_{\text{Diéthylurée}}.$$

L'ammoniaque aqueuse donne de la monoéthylurée :

$$C^2Az.C^4H^5.O^2 + AzH^3 = \underbrace{C^2H^3(C^4H^5)Az^2O^2}_{\text{Éthylurée}}.$$

L'alcool absolu, à 100 degrés, donne de l'éthyluréthane, éther éthylcarbamique éthylé :

$$C^2Az.C^4H^5.O^2 + C^4H^6O^2 = C^2AzH(C^4H^5)^2O^4.$$

La potasse aqueuse le transforme en éthylamine :

$$C^2Az.C^4H^5.O^2 + 2KHO^2 = C^2K^2O^6 + C^4H^5.H^2Az.$$

L'acide acétique ordinaire forme de l'éthylacétamide et du gaz carbonique; l'anhydride acétique donne de l'éthyldiacétamide.

L'éthylate de soude exerce une action énergique sur l'éther isocyanique, qu'il transforme en éther cyanurique; cette réaction, du reste, se produit spontanément, mais plus ou moins rapidement avec de l'éther éthylisocyanique impur.

Chauffé en tube scellé à 120 degrés avec du mercaptan, il s'y combine et donne :

$$C^2O^4S^2AzH(C^4H^5)^2.$$

Liquide incolore, plus dense que l'eau, bouillant à 204-208 degrés. Les acides le dédoublent en mercaptan, éthylamine et acide carbonique (Hofmann, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, 1869, p. 116).

L'éther isocyanique se combine aux éthers des acides amidés et donne des composés insolubles dans l'eau, qui sont de véritables urées substituées (Cahours et Gal, *Comptes rendus*, t. LXXI, p. 462).

Le succinimide s'y combine et donne :

$$C^8H^4O^4.HAz.C^2O^2.Az(C^4H^5),$$

qui, par les acides étendus, donne de l'*acide éthylsuccinurique :*

Éq... $C^8H^4O^4(C^2O^4H^3Az).C^4H^5.$

At... $C^4H^4O^2\begin{cases}AzH.CO.AzH.C^2H^5\\OH,\end{cases}$

en aiguilles fusibles à 67 degrés (Menschoutkine, *Bull. chimique*, t. XXIII, p. 451).

Il se combine aux hydracides.

Combinaison chlorhydrique : $C^2AzC^4H^5O^2HCl$. — Ce corps se forme quand on fait arriver du gaz chlorhydrique dans de l'éther éthylisocyanique :

$$C^2Az.C^4H^5.O^2 + HCl = C^2AzC^4H^5O^2.HCl.$$

Il se forme encore en distillant le chlorhydrate de diéthylurée (Habich, Limpricht) :

$$C^2H^2(C^4H^5)^2Az^2O^2 + 2HCl = C^2Az.C^4H^5.O^2.HCl + C^4H^5.H^2Az.HCl.$$

Liquide à odeur piquante, dont la vapeur provoque le larmoiement, volatil à 95 degrés (Habich et Limprich), à 108-112 degrés (Gal). L'eau le décompose avec énergie en gaz carbonique et chlorhydrate d'éthylamine.

Combinaison bromhydrique : $C^2AzC^4H^5O^2.HBr$. — Liquide bouillant à 118-122 degrés (Gal).

ÉTHER ISOBUTYL-ISOCYANIQUE.

Éq... $C^2Az.C^8H^9.O^2$.
At... $C^4H^9.AzCO$.

On distille de l'éther isobutyliodhydrique avec un mélange de sable et de cyanate d'argent (Brauner).

Point d'ébullition : 110 degrés.

ÉTHER BUTYL-ISOCYANIQUE TERTIAIRE.

At... $(CH^3)^3C.AzCO$.

Quand l'éther isobutyliodhydrique réagit sur le cyanate d'argent, il se forme un peu d'éther isobutylcyanique, mais surtout de l'éther butylisocyanique tertiaire. On obtient en outre de l'acide cyanique, de l'acide cyanurique et des polymères de l'éther butylcyanique (Brauner).

Liquide à odeur d'abord aromatique, puis forte et désagréable, bouillant à 80°,5, d'une densité égale à 0,8676 à zéro, ne se congelant pas même à — 25 degrés.

Il ne se polymérise pas en présence de la triéthylphosphine; chauffé longtemps à 180 degrés, il se décompose en isobutylène et acide cyanique. La potasse, aussi bien que l'acide chlorhydrique, le transforment en triméthylcarbylamine, $(C^2H^3)^3C^2AzH^2$.

ÉTHER POLYMÈRE.

Il paraît exister un éther polymère, probablement un éther isobutylique, qu'on peut représenter par :

$$(C^2Az.C^8H^9.O^2)^n, \quad \text{ou} \quad (C^8H^9.AzC^2O^2)^n.$$

Il se forme en même temps que les éthers précédents et reste dans la partie qui n'a pas distillé ; on le sépare au moyen de l'éther. C'est une masse visqueuse, à odeur désagréable, de couleur brunâtre (voy. pour l'isocyanate de butyle, Wurtz, *Ann. de chimie et de physique* [3], t. XLII, p. 164).

ÉTHER ISOAMYL-ISOCYANIQUE.

Éq... $C^2Az.C^{10}H^{11}.O^2$.
At... $C^5H^{11}.Az:CO$.

Éther bouillant à 100 degrés (Wurtz), à 134-135 degrés (Custer). Il est plus léger que l'eau dans laquelle il est insoluble. Une solution éthérée de triéthylphosphine le transforme en isocyanurate $(C^2Az.C^{10}H^{11}.O^2)^3$.

ÉTHER HEXYLIQUE.

Éq... $C^2Az.C^{12}H^{13}.O^2$.
At... $C^6H^{13}.AzCO$.

Cet éther bout au-dessus de 100 degrés.

ÉTHER ALLYLIQUE.

Éq... $C^2Az.C^6H^5.O^2$.
At... $C^3H^5.AzCO$.

Cet éther a été obtenu par l'action de l'iodure d'allyle sur le cyanate d'argent. C'est un liquide incolore, d'une odeur piquante et excitant le larmoiement.

Il bout à 82 degrés (Cahours et Hofmann).

DÉRIVÉS ALCOOLIQUES COMPLEXES DE L'ACIDE ISOCYANIQUE

Le *carboxéthylcarbimide :*

Éq... $C^{24}H^{15}Az^3O^{18} = (C^2O^2.Az.C^2O^4.C^4H^5)^3$,
At... $C^{12}H^{15}Az^3O^9 = (CO.Az.CO^2.C^2H^5)^3$,

a été obtenu par Wurtz et Henninger en faisant réagir 33 grammes d'éther éthylchloroformique et 25 grammes de cyanate de potasse à 60 degrés pendant vingt-quatre heures, puis à 100 degrés pendant cinq jours.

Corps en tables rhombiques, fusibles à 118-119 degrés (Wurtz et Henninger, *Bull. chim.*, t. XLIV, p. 26).

L'*éthyldicarboxéthylcyanurate :*

$$\text{Éq}\ldots\ C^{22}H^{15}Az^{3}O^{14} = (C^{2}O^{2}.Az.C^{2}O^{4}.C^{4}H^{5})^{2}.C^{2}O^{2}.Az.C^{4}H^{5},$$

est en cristaux fusibles à 123 degrés (Wurtz et Henninger, *loc. cit.*, p. 28).

Le *diéthylcarboxéthylcyanurate :*

$$\text{Éq}\ldots\ C^{2}O^{2}.Az.C^{2}O^{4}.C^{4}H^{5}.2(C^{2}O^{2}.Az.C^{4}H^{5}),$$

est en fines aiguilles, fusibles à 107 degrés.

Le *carboxéthyluréthane :*

$$\text{Éq}\ldots\ C^{12}H^{11}AzO^{8},$$
$$\text{At}\ldots\ AzH(CO^{2}.C^{2}H^{5})^{2},$$

est en longs prismes fusibles à 49-50 degrés, volatils à 144-145 degrés, sous la pression de 20 millimètres (Wurtz et Henninger, *loc. cit.*, p. 30).

COMBINAISONS AVEC LE CHLORAL

Voy. *Encyclopédie chimique*, t. VII, ALDÉHYDES, p. 61; voy. aussi Bischoff, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. V, p. 86; Wallach, *ibid.*, t. VIII, p. 1327; Cech, *ibid.*, t. VIII, p. 1174; t. IX, p. 1253.

ACIDE CYANIQUE NORMAL.

$$\text{Éq}\ldots\ C^{2}AzHO^{2}.$$
$$\text{At}\ldots\ Az \equiv C - OH.$$

Cet acide est inconnu à l'état libre; on connaît les éthers auxquels on attribue la formule de constitution $Az \equiv C - OR$. Ces éthers, isomères des éthers isocyaniques, se forment par action du chlorure de cyanogène sur l'alcoolate de soude. Ils ont été découverts par Cloëz. Ils se différencient des éthers isocyaniques par leur odeur aromatique, leur moindre liquidité, la façon dont ils se conduisent vis-à-vis de l'acide chlorhydrique et de la potasse, qui en dégagent de l'acide cyanique ou cyanurique et de l'alcool conformément à la réaction générale :

$$\text{At}\ldots\ Az \equiv COR + H^{2}O = Az \equiv C - OH + ROH.$$

Ces éthers sont les éthers cyaniques vrais.

ÉTHER MÉTHYLCYANIQUE NORMAL.

Éq... $C^2AzO.C^2H^3$.
At... $AzC.OCH^3$.

Cet éther a été obtenu par Hofmann et Olsthausen.

Il a été préparé par le procédé de Cloëz, c'est-à-dire par réaction du chlorure de cyanogène sur l'alcoolate de soude.

Préparation. — On dissout 20 grammes de sodium dans environ 400 grammes d'alcool méthylique anhydre, et l'on dirige dans cette liqueur un courant de chlorure de cyanogène jusqu'à ce que l'odeur de ce corps persiste. Il se sépare du chlorure de sodium. On distille pour chasser l'excès d'alcool et l'on obtient un résidu huileux qui se transforme, au bout d'un certain temps, en une masse cristalline. Quelquefois les cristaux se forment dès l'origine. Ils sont faciles à purifier en les faisant dissoudre dans l'eau chaude en présence de noir, filtrant et laissant cristalliser par refroidissement. Les cristaux sont constitués par deux corps différents; le plus soluble est en fines aiguilles, le moins soluble en tables rhombiques. On les sépare par l'éther qui dissout le premier seul.

Propriétés. — L'éther méthylcyanique est le produit liquide qu'on obtient primitivement; ce liquide huileux, au bout de quelque temps, se polymérise, d'où formation des cristaux en aiguilles fines dont il a été parlé dans la préparation. Ces cristaux sont du cyanurate normal de méthyle. Ce cyanurate, soluble dans l'éther, fond à 132 degrés, bout à 160-170 degrés et, après condensation, cristallise en gros prismes fusibles à 175 degrés, qui sont des cristaux d'isocyanurate.

Les aiguilles, fusibles à 132-134 degrés, se décomposent par l'ébullition avec les alcalis en acide cyanurique et alcool méthylique, tandis que le produit distillé donne de l'acide carbonique et de la méthylamine :

$$3(C^2AzO^2.C^2H^3) + 3H^2O^2 = \underbrace{(C^2AzHO^2)^3}_{\text{Acide cyanurique}} + 3C^2H^4O^2.$$

$$3(C^2AzO^2.C^2H^3) + 3H^2O^2 = 3C^2O^4 + \underbrace{3AzH^2C^2H^3}_{\text{Méthylamine}}.$$

Les tables rhombiques, dont il a été parlé à la préparation, sont de l'*éther diméthylcyanurique de l'amide cyanurique :*

$$C^6Az^3 \begin{cases} C^2H^3O^2 \\ C^2H^3O^2 \\ AzH^2. \end{cases}$$

Elles sont peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool, fusibles à 212 degrés.

ÉTHER ÉTHYLCYANIQUE NORMAL.

Éq... $C^6AzH^5O^2 = C^2Az.C^4H^5.O^2$.
At... $C^3AzH^5O = CAz.OC^2H^5$.

Syn. — *Cyanétholine.*

L'éther éthylcyanique vrai a été découvert par Cloëz, qui l'a nommé cyanétholine.

Préparation. — On dirige des vapeurs de chlorure de cyanogène dans l'alcool absolu contenant en dissolution de l'alcoolate de soude. On distille le produit séparé du chlorure de sodium en chauffant au bain-marie et on lave à l'eau (Cloëz). Si l'on fait réagir le bromure de cyanogène en présence d'alcool absolu et d'éther, on a un composé de formule $(C^2AzO^2.C^4H^5 + C^4H^6O^2)^x$; l'eau le décompose et l'éther ordinaire est séparé de la cyanétholine sans dissoudre l'éther cyanurique qui a pu se former.

Il se forme aussi de l'uréthane (Ponomarew, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XV, p. 515; Mulder, *Rec. de trav. chim. des Pays-Bas*, t. Ier, p. 210.; t. II, p. 133).

Mulder le prépare (*loc. cit.*, t. III, p. 306) en faisant dissoudre 3 grammes de sodium dans un mélange de 58 grammes d'alcool absolu et de 116 grammes d'éther; on ajoute 19 grammes de bromure de cyanogène dissous dans 70 à 75 grammes d'éther anhydre, et l'on distille au bain-marie la liqueur préalablement filtrée. Sur le résidu, on ajoute 86 grammes d'eau et on lave deux fois l'huile, qui précipite avec 40 à 45 grammes d'eau.

Propriétés. — C'est un liquide, décomposable par la distillation, dont la densité à 15 degrés = 1,1271, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther et dans l'alcool. Il n'est pas très stable, car au bout d'un certain temps, il se convertit en isocyanurate d'éthyle et en cyanurate d'éthyle. Les alcalis le dédoublent en alcool et en cyanate, ce dernier sel se transformant bientôt en cyanurate.

Par action d'un courant de gaz chlorhydrique il se dédouble en acide cyanurique et en éther éthylchlorhydrique (Gal).

ÉTHER ISOAMYLCYANIQUE NORMAL.

Éq... $C^{12}AzH^{11}O^2 = C^2Az.C^{10}H^{11}.O^2$.
At... $C^6AzH^{11}O = CAz.O.C^5H^{11}$.

Cet éther bout en se décomposant vers 200 degrés (Hofmann, Olshausen).

CYAMÉLIDE.

Éq... $(C^2Az.OH^2)^x$.
At... $(CAzOH)^x$.

Syn. — *Acide cyanique insoluble, Acide cyanurique insoluble.*

L'acide cyanique se transforme en cyamélide. Ce corps se forme quand on fait agir une chaleur modérée sur un mélange, à parties égales, de cyanate de potasse et d'acide oxalique (Liebig, Wöhler). Il se forme quand on distille l'acide cyanurique. Certains cyanates, additionnés d'acide fort, donnent du cyamélide. C'est une poudre blanche, amorphe, insoluble dans l'eau et les acides minéraux étendus. La distillation le transforme en acide cyanique. Il se dissout dans les solutions de potasse et, quand on évapore ces solutions, il se transforme en cyanurate de potasse.

L'acide sulfurique concentré le transforme, quand on chauffe, d'abord en acide cyanurique, puis dans les produits de décomposition de cet acide, acide carbonique et ammoniaque (Weltzien, Liebig, Wöhler).

Il n'est point altéré par ébullition avec les acides chlorhydrique et azotique.

L'isomérie entre l'acide cyanique et le cyamélide n'est point douteuse; car l'acide cyanique peut être transformé intégralement en cyamélide, d'autre part le cyamélide distillé donne de l'acide cyanique. La dissolution dans la potasse, la soude et l'ammoniaque donnent des cyanurates.

ACIDE DICYANIQUE.

Éq... $(C^2AzHO^2)^2$.

At... $(CAzOH)^2 = Az^2 \left\{ \begin{array}{l} CO \\ CO \\ H^2. \end{array} \right.$

Syn. — *Dicarbimide.*

Ce corps représente deux molécules d'acide cyanique, carbimide, condensées en une (Pönsgen, *Bull. chimiq.*, 1864, t. I[er], p. 275).

Formation. — On chauffe à 140 degrés l'urée et l'iodure de cyanogène. La cyanurée formée, traitée par l'acide azoteux, donne de l'eau, de l'azote et de l'acide dicyanique :

$$C^2H^4Az^2O^2 + C^2AzI = C^2H^3(C^2Az)Az^2O^2 + HI.$$
$$C^2H^3(C^2Az)Az^2O^2 + AzHO^4 = Az^2 + H^2O^2 + C^4Az^2H^2O^4.$$

On a donné à la cyanurée et à ce corps les formules de constitution suivantes :

$$\text{Cyanurée} \ldots\ldots\ldots = CO\begin{cases}AzH^2 \\ AzH - C \equiv Az,\end{cases}$$

$$\text{Acide dicyanique} \ldots = CO\begin{cases}OH \\ AzH - C \equiv Az,\end{cases}$$

car par son origine et par ses propriétés l'acide dicyanique est comparable à l'urée et non à l'acide cyanique. On peut faire agir aussi l'eau de baryte à 140 degrés sur la cyanurée, puis remplacer le baryum par l'hydrogène.

Préparation. — Pour réussir la préparation de l'acide dicyanique, il faut faire arriver l'acide nitreux dans la cyanurée en suspension dans l'eau chaude tant qu'il se dégage de l'azote. On évapore ensuite à sec et l'on reprend par l'alcool. Par évaporation de l'alcool au bain-marie de beaux cristaux jaune clair se séparent.

Propriétés. — Cristaux jaune clair, clinorhombiques. Angles des faces $mm = 100° 10'$, des faces $pm = 103° 30'$; rapport de la diagonale inclinée à la diagonale horizontale :: 1 : 0,772.

Les cristaux renferment 2/3 de H^2O^2, qu'ils perdent à l'ébullition. Corps peu soluble dans l'eau froide, un peu plus soluble à chaud.

Les oxacides le dissolvent sans décomposition; les hydracides, l'acide chlorhydrique par exemple, le modifient; les alcalis donnent du gaz carbonique et de l'ammoniaque par hydratation.

La chaleur semble donner de l'acide cyanique.

C'est un acide bibasique.

Les principaux sels sont :

Le *sel diammonique*, qui se forme directement et est facilement décomposable par la chaleur.

Le *sel diargentique* est un précipité blanc amorphe, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide nitrique et l'ammoniaque. Il se forme, quand on traite par le nitrate d'argent une solution nitrique d'acide dicyanique et qu'on ajoute de l'ammoniaque.

Le *sel monoargentique* est une poudre blanche amorphe, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide azotique et dans l'ammoniaque.

Le *sel de baryum* est un dicyanate acide. Il répond à 2 molécules d'acide dicyanique combinées à 2 équivalents, ou à 1 atome de baryum, avec 1 molécule d'eau. Il résulte de l'action de la baryte sur le sel ammoniacal. Cristaux clinorhombiques entre-croisés.

Ce sel se forme aussi dans l'action de la baryte à 140 degrés sur la cyanurée.

Les *éthers* peuvent être obtenus en chauffant le sel d'argent avec les iodures alcooliques.

Le dicyanate éthylique est un liquide épais, non décomposable par l'eau.

Les éthers acides s'obtiennent en partant du sel monoargentique.

ACIDE CYANURIQUE.

Éq... $(C^2AzHO^2)^3 = C^6Az^3H^3O^6$.

$$\text{At...}\ (CAzHO)^3 = \begin{array}{ccccc} O & & H & & O \\ \| & & | & & \| \\ C & - & Az & - & C \\ | & & & & | \\ HAz & - & C & - & AzH \\ & & \| & & \\ & & O & & \end{array} = CO\left\langle\begin{array}{l} AzH.CO \\ AzH.CO \end{array}\right\rangle AzH\ (?).$$

SYN. — *Acide tricyanique, Tricarbimide.*

Cette formule, ou plus exactement cette formule plus 1 molécule d'eau, représente l'acide cyanurique. Cet acide a été découvert par Scheele.

Formation. — 1° Par action de la chaleur sur l'acide urique (Scheele, Wöhler);

2° Il résulte de la condensation moléculaire de l'acide cyanique;

3° On fait bouillir avec de l'eau le chlorure de cyanogène solide $(C^2Az)^3Cl^3$ (Sérullas) :

$$2(C^2Az)^3Cl^3 + 3\,H^2O^2 = 6\,HCl + C^6Az^3H^3O^6;$$

4° On soumet l'urée fondue à l'action du chlore sec (Wurtz) :

$$3\,C^2H^4Az^2O^2 + 3\,Cl^2 = 5\,HCl + AzH^4Cl + Az^2 + C^6Az^3H^3O^6;$$

5° On chauffe l'urée seule à feu nu (Wöhler);

6° Il se forme en petite quantité par action réciproque de l'ammoniaque et de l'oxychlorure de carbone (Bouchardat);

7° Quand on chauffe le xanthogénamide (Debus);

8° Quand on fait réagir les acides et, spécialement, l'acide chlorhydrique sur le mélam, la mélamine et les composés analogues;

9° Par oxydation de la guanamide sous l'influence de l'acide azotique (Nencki);

10° Il prend naissance, en quantité variable, dans les réactions qui donnent de l'acide cyanique et de l'acide isocyanique.

Préparation. — 1° On le prépare généralement en chauffant à feu nu l'urée dans une petite capsule. L'urée fond et perd de l'ammoniaque.

Quand on a une masse grise et sèche, on arrête l'action de la chaleur. Cet acide cyanurique est purifié par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante:

$$3\,C^2H^4Az^2O^2 = C^6H^3Az^3O^6 + 3\,AzH^3.$$

2° Quand on prépare l'acide cyanurique par le procédé de Wurtz (4), on traite le résidu de la réaction d'abord par l'eau froide, qui dissout le chlorhydrate d'ammoniaque, puis on fait cristalliser l'acide cyanurique dans l'eau bouillante.

3° L'acide cyanurique étant formé par un des procédés ordinaires, on peut le dissoudre dans une solution de soude étendue, chauffer à l'ébullition et ajouter peu à peu une solution de permanganate de potasse. La liqueur est filtrée et sursaturée par l'acide chlorhydrique (Gössmann).

4° On peut dissoudre l'acide impur dans l'acide sulfurique concentré et décolorer les produits en ajoutant quelques gouttes d'acide azotique. Une addition d'eau précipite l'acide cyanurique (Liebig, Wöhler).

Propriétés. — Cet acide cristallise dans l'eau en prismes monocliniques, renfermant 2 molécules d'eau (Schabus).

Dans l'acide chlorhydrique concentré, ou dans l'acide sulfurique, on l'obtient en octaèdres quadratiques anhydres (Wöhler, Voit).

Les prismes à $2H^2O^2$ sont efflorescents.

La densité $=1,768$ à zéro, $=2,500$ à 19 degrés, $=2,228$ à 24 degrés, $=1,725$ à 48 degrés (Troost, Hautefeuille) ; 1,722 à 1,735 (Schröder).

100 parties d'alcool à 22 degrés dissolvent 0,349 parties d'acide (Herzig).

L'acide sulfurique concentré le dissout sans altération ; mais, quand on chauffe, il le décompose en gaz carbonique et ammoniaque. L'acide azotique, même concentré, ne le décompose pas à chaud quand la chaleur n'est maintenue que peu de temps.

Le perchlorure de phosphore le transforme en chlorure de cyanogène solide (Beilstein).

La combustion de 1 gramme d'acide cyanurique dégage 1940 calories (Troost, Hautefeuille).

La distillation sèche le dédouble en acide cyanique (iso).

La potasse fondante le transforme en acide carbonique et ammoniaque :

$$C^6Az^3H^3O^6 + 3H^2O^2 = 3C^2O^4 + 3AzH^3.$$

Il se dissout dans la potasse étendue en formant du cyanurate de potasse.

C'est un acide tribasique donnant 3 séries de sels :

$$C^6Az^3H^2MO^6; \quad C^6Az^3HM^2O^6; \quad C^6Az^3M^3O^6.$$

Le sel neutre de soude, sel trisodique, est presque insoluble dans une solution concentrée de soude, même à l'ébullition.

Il est même moins soluble à chaud qu'à froid.

Comme l'acide cyanique, il donne des éthers par action des éthers acides sur les cyanurates. On obtient encore les mêmes éthers par polymérisation des éthers cyaniques.

Les alcalis décomposent ces éthers en ammoniaques composées et en carbonates alcalins.

En un mot, l'acide cyanurique et ses composés présentent les mêmes réactions que l'acide isocyanique et ses composés, avec cette seule différence que la réaction se répète trois fois avec l'acide cyanurique.

On détermine assez facilement l'existence de l'acide cyanurique : il est caractérisé par l'odeur d'acide cyanique qu'il dégage quand on le chauffe, par les propriétés du sel trisodique et par le sulfate de cuivre. Quand on mêle une solution d'acide cyanurique dans l'ammoniaque faible avec une solution de sulfate de cuivre dans le même dissolvant, on a à chaud un précipité présentant une belle couleur améthyste (Wöhler).

On connaît des isomères de l'acide cyanurique. On en fera l'étude plus loin (voy. p. 514). Examinons les sels métalliques.

Isocyanurates.

Syn. — *Cyanurates.*

Les cyanurates trimétalliques sont ceux qui se forment le plus difficilement.

CYANURATES DE POTASSE.

1° $C^6Az^3H^2KO^6$. — Il se forme en ajoutant à une solution d'acide cyanurique dans l'eau bouillante la quantité voulue de carbonate de potasse.

Ce sel acide se sépare par le refroidissement en cubes peu solubles. Le même sel se sépare encore quand à une solution concentrée d'isocyanurate de potasse, on ajoute par portions de l'acide acétique.

2° $C^6Az^3HK^2O^6$. — On dissout le sel monopotassique dans une lessive de potasse et l'on ajoute de l'alcool. On précipite ainsi un sel cristallisé en aiguilles blanches, à réaction alcaline.

L'eau le décompose peu à peu en potasse et en sel acide.

3° $C^6Az^3K^3O^6$. — Le sel tripotassique, sous l'influence de la chaleur, se dédouble en acide cyanique et cyanate de potasse (Liebig).

Sous l'influence de la chaleur, les sels mono et dipotassiques donnent :

$$C^6Az^3H^2KO^6 = 2(C^2AzHO^2) + C^2AzKO^2;$$
$$C^6Az^3HK^2O^6 = C^2AzHO^2 + 2(C^2AzKO^2).$$

CYANURATES DE SOUDE.

Sel monosodique. — Il renferme 1 molécule d'eau et s'obtient en saturant l'acide avec du carbonate de soude. Il est peu soluble dans l'eau (Ponomarew, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XVIII, p. 3269).

Sel disodique. — Il renferme également 1 molécule d'eau et cristallise en prismes.

Sel trisodique, $C^6Az^3Na^3O^6$. — On porte à une température voisine de l'ébullition une solution d'acide cyanurique dans un excès de lessive de soude caustique. Le sel trisodique, moins soluble à chaud qu'à froid, se sépare en aiguilles que l'on enlève le plus rapidement possible de la liqueur chaude, et qu'on lave à l'alcool.

CYANURATES DE BARYTE.

1° $C^6Az^3H^2BaO^6 + H^2O^2$. — Il se forme quand on ajoute goutte à goutte de l'eau de baryte à une solution bouillante d'acide cyanurique, tant que le précipité qui se produit redisparaît. Lorsqu'un dépôt pulvérulent persistant se sépare, on arrête l'addition d'eau de baryte et l'on maintient, pendant environ une heure, la température à 60 degrés. Un précipité cristallin constitué par des petits prismes transparents se sépare : on l'isole à chaud et on le lave à l'eau. Il renferme 1 molécule d'eau (2 pour la formule atomique) qu'il perd au delà de 200 degrés, complètement à 280 degrés.

2° $C^6Az^3HBa^2O^6 + 1\ 1/2\ H^2O^2$. — A un mélange bouillant d'acide cyanurique et de chlorure de baryum dissous dans l'eau, on ajoute de l'ammoniaque et le sel bibarytique se sépare sous forme d'un précipité cristallin. Ce même sel se forme aussi quand, à une solution chaude d'acide cyanurique, on ajoute un excès d'eau de baryte. Il renfermerait $4\,H^2O^2$ d'après Ponomarew.

CYANURATE DE PLOMB.

Éq... $C^6Az^3Pb^3O^6 + 1^{1/2}\,H^2O^2$.
At... $(C^3Az^3O^3)^2Pb^3 + 3\,H^2O$.

Il se sépare quand on verse goutte à goutte une solution de sous-acétate de plomb dans une solution bouillante d'acide cyanurique, l'acide devant rester en excès.

Précipité lourd et cristallin, composé de petits prismes à faces terminales obliques, qui chauffés dans un courant d'hydrogène se décomposent en cyanhydrate d'ammoniaque, urée et plomb métallique.

CYANURATES CUPRO-AMMONIQUES.

1° $C^6Az^3HCu^2O^6.2\,AzH^3 + H^2O^2$. — Sel formé en mélangeant une solution chaude d'acide cyanurique dans l'ammoniaque étendue avec une solution étendue de sulfate de cuivre ammoniacal. Par le refroidissement se déposent des cristaux prismatiques violet-améthyste, insolubles dans l'eau.

2° $(C^6Az^3H^2O^6)^2Cu^2.2\,AzH^3$. — Ce corps précipite quand la solution d'acide cyanurique est faite dans l'eau chaude et qu'on y ajoute une solution de sulfate de cuivre ammoniacal.

CYANURATES D'ARGENT.

1° $C^6Az^3HAg^2O^6$. — On mélange une solution chaude d'acide cyanurique avec de l'acétate d'argent en présence d'acide acétique.

Poudre cristalline, insoluble dans l'eau et dans l'acide acétique.

2° $C^6Az^3Ag^3O^6$. — On précipite une solution chaude d'acide cyanurique et d'azotate d'argent par l'ammoniaque. Précipité insoluble dans l'eau.

3° $C^6Az^3HAg^2O^6,2\,AzH^3$. — Il s'obtient quand on a fait digérer le sel biargentique avec l'ammoniaque.

Corps insoluble dans l'ammoniaque.

On a signalé encore une combinaison de cyanurate triargentique et de cyanurate d'ammoniaque, ainsi qu'un sel double d'argent et de plomb (voy. Wöhler, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXII, p. 241).

Éthers cyanuriques.

On peut considérer les éthers cyanuriques comme se divisant en éthers isocyanuriques et en éthers cyanuriques normaux.

Les éthers isocyanuriques se forment en même temps que les éthers isocyaniques, par distillation d'un mélange de cyanate de potasse et du sel de potasse d'un éther sulfurique acide. On les obtient mieux encore en remplaçant le cyanate par l'isocyanurate.

Les éthers cyaniques ou alkylcarbimides, at. CO : Az — R, se transforment rapidement, surtout quand ils sont impurs, en éthers cyanuriques.

Ces éthers sont solides, inodores, volatils et se dédoublent comme les isocyanates sous l'influence des alcalis, en acide carbonique et éthers ammoniacaux primaires.

Les éthers cyanuriques normaux se forment en même temps que les éthers cyaniques normaux par l'action du chlorure de cyanogène sur les alcoolates. Les éthers cyaniques normaux, en se polymérisant, donnent des éthers cyanuriques normaux, qui par ébullition avec les alcalis se dédoublent en alcool et acide cyanurique; par distillation ils donnent des éthers isocyanuriques.

ÉTHER DIMÉTHYLCYANURIQUE.

Éq... $C^{10}H^7Az^3O^6$.
At... $C^5H^7Az^3O^3 = (CH^3)^2H(CAzO)^3$.

Il est obtenu par distillation de la méthylacétylurée (Hofmann).

Il cristallise dans l'eau en aiguilles, fusibles à 222 degrés, qui chauffées davantage donnent à la distillation du méthylcarbimide.

Cet éther, en tant qu'acide monobasique, donne des sels peu stables. La solution ammoniacale de cet éther acide donne avec le sulfate de cuivre un beau dépôt cristallin violet, qui devient vert dans l'eau bouillante.

Le sel d'argent est cristallin et peu soluble dans l'eau.

ÉTHER TRIMÉTHYLIQUE.

Éq... $C^{12}H^9Az^3O^6 = C^6Az^3(C^2H^3)^3O^6$.
At... $C^6H^9Az^3O^3 = C^3O^3Az^3(CH^3)^3$.

Préparation. — Dans la préparation de l'éther méthylisocyanique, le produit le plus abondant de la réaction est l'éther méthylisocyanurique. Donc, après réaction du cyanate de potasse et du sulfométhylate de potasse, après séparation du produit liquide, éther méthylisocyanique, on purifiera le produit solide, éther méthylcyanurique, en le faisant dissoudre dans l'alcool étendu et bouillant. Il faut au préalable le laver avec un peu d'alcool froid pour enlever une substance jaunâtre, visqueuse, qui souille les cristaux.

On l'obtient mêlé de l'éther de l'acide normal par action du cyanurate triargentique et de l'iodure de méthyle (Ponomarew).

Propriétés. — Après purification, l'éther triméthylcyanurique est en prismes opaques, incolores, fusibles à 175-176 degrés, bouillant à 274 degrés. Il est soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau froide et soluble légèrement dans l'eau bouillante (Würtz).

L'*éther méthylcyanique normal* est un corps huileux, qui peu à peu se transforme en un polymère fusible à 132 degrés; traité par la potasse, il donne de l'alcool méthylique et de l'acide cyanurique. Lorsqu'on veut le distiller, il se transforme en l'éther méthylisocyanurique fusible à 175 degrés (Hofmann, Olshausen).

On obtient un corps, qui se rattache à l'éther méthylisocyanique, dont la formule est $C^{14}H^{12}Az^4O^8$, quand on chauffe à 160 degrés de l'isoacétonitrile et de l'oxyde de mercure :

$$4(C^2Az.C^2H^3) + 5O^2 = C^{14}H^{12}Az^4O^8 + C^2O^2.$$

$$C^{14}H^{12}Az^4O^8 = C^6Az^3(C^2H^3)^3O^6 + \underbrace{C^2H^3AzO^2}_{\text{Formamide}}.$$

Il cristallise dans l'eau en lamelles fusibles, et partiellement sublimables vers 175 degrés, décomposables à 250 degrés, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Chauffé avec de la potasse en solution, ce corps ne dégage pas d'ammoniaque.

Quand on traite l'isoacétonitrile, en solution éthérée, par l'oxyde de mercure, on obtient un autre composé, $C^{16}H^{12}Az^4O^{10} = C^6Az^3(C^2H^3)^3O^6.AzH(C^2HO^2)^2$, cristallisable, fusible à 163 degrés, volatil à 168 degrés sous une pression de 24 millimètres (Gautier).

ÉTHER DIÉTHYLCYANURIQUE.

Éq... $C^{14}H^{11}Az^3O^6 = C^6Az^3H(C^4H^5)^2O^6$.
At... $C^7H^{11}Az^3O^3 = (C^2H^5)^2H(C^3Az^3O^3)$.

Syn. — *Acide diéthylcyanurique.*

Ce corps est à la fois éther et acide monobasique.

Formation. — 1° Cet éther diéthylique est un produit secondaire de la préparation de l'éther cyanurique, il reste dans les eaux mères (Habich, Limpricht).

2° Il se forme quand on chauffe de la diéthylurée symétrique :

$$\text{At... } CO\left\langle\begin{matrix}AzH.C^2H^5\\AzH.C^2H^5\end{matrix}\right. \text{ (Wurtz).}$$

Préparation. — On évapore l'eau mère alcoolique de la préparation de l'éther cyanurique ; le résidu de l'évaporation est chauffé avec l'eau de baryte, aussi longtemps qu'il se dégage des produits basiques ; on sature alors par le gaz acide carbonique et l'on évapore. Du triéthylbiuret huileux se sépare d'abord, puis il se forme des croûtes de diéthylcyanurate de baryte. Ce sel est séparé, lavé à l'alcool et décomposé par l'acide sulfurique employé en quantité strictement suffisante (Habich, Limpricht).

Propriétés. — Prismes hexagonaux, fusibles à 173 degrés, facilement solubles dans l'alcool, l'éther et l'eau bouillante. L'ammoniaque, les alcalis, la baryte le dissolvent.

Il est volatil sans décomposition.

Il résiste aux alcalis, comme on l'a vu à propos de sa préparation ; mais, chauffé avec eux en tube à 100 degrés, il se décompose partiellement ; il donne ainsi du gaz carbonique et de l'éthylamine.

Les principales réactions de cet éther acide sont les deux suivantes : en solution ammoniacale il précipite l'acétate de plomb en blanc et l'acétate de cuivre en rouge rosé.

ÉTHER ÉTHYLISOCYANURIQUE.

Éq... $C^{18}H^{15}Az^3O^6 = (C^2Az(C^4H^5)O^2)^3$.
At... $C^9H^{15}Az^3O^3 = C^3O^3,Az^3(C^2H^5)^3$.

On obtient cet éther : 1° par transformation de l'éther éthylisocyanique en distillant un mélange de cyanate ou de cyanurate de potasse avec de l'éthylsulfate de potasse (Wurtz);

2° En chauffant à 120 degrés de l'iodure d'éthyle et du cyanurate d'argent (Habich, Limpricht);

3° En chauffant à 100 degrés, en tube scellé, de l'éther éthylisocyanique (Gal).

Propriétés. — Prismes rhombiques, fusibles à 95 degrés (Wurtz), à 85 degrés (Habich et Limpricht), bouillant à 276 degrés (H. et L.), à 253 degrés (W.). Ce corps est facilement entraîné par la vapeur d'eau, assez soluble dans l'eau chaude, facilement soluble dans l'alcool fort et dans les acides.

Le perchlorure de phosphore, même à chaud, ne l'attaque pas.

Les alcalis le dédoublent en carbonates et éthylamine, mais la réaction ne se fait pas tout de suite. Avec l'eau de baryte, il se dédouble en gaz carbonique et triéthylbiuret. Chauffé avec de l'éthylate de soude, il donne de l'éthylène, de l'éthylamine, de la triéthylguanidine et du triéthylbiuret (Hofmann).

Il importe de ne point confondre cet éther avec l'*éther éthylcyanurique normal* $C^6Az^3O^6(C^4H^5)^3$, qui se forme par condensation de l'éther cyanique normal, et qui, chauffé avec de l'ammoniaque à 100 degrés, en tube scellé, a donné 2 dérivés : un éther amidodiéthylique $C^6Az^3AzH^2(C^4H^5O^2)^2$ en prismes fusibles à 97 degrés; et un éther diamido-éthylique $C^6Az^3.(AzH^2)^2C^4H^5O^2$, en cristaux fusibles entre 190 degrés et 200 degrés.

L'éther tétrachlorocyanurique $C^{18}H^{11}Cl^4Az^3O^6$ se forme quand on fait arriver du chlore dans de l'éther cyanurique chauffé à 150 degrés (Habich, Limpricht).

C'est un corps solide finissant par cristalliser, insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool. Une solution alcoolique de potasse le décompose à froid conformément à l'équation suivante :

$$C^{18}H^{11}Cl^4Az^3O^6 + KHO^2 = KCl + C^2K^2O^6 + 2H^2O^2 + C^{16}H^{11}Cl^2Az^3O^4.$$

$C^{16}H^{11}Cl^2Az^3O^4$ est un corps visqueux.

Dérivés complexes de l'acide cyanurique.

On connaît des corps résultant de la combinaison de l'acide cyanurique avec les acides, cette combinaison s'effectuant avec élimination d'eau. Tels sont les composés suivants :

Cyanurate d'oxaméthane ou éther éthyloxalurique.

On parlera de ce composé en décrivant les dérivés oxaliques de l'urée. Voy. Dérivés de l'acide oxalurique.

TRIACÉTYLTRICARBIMIDE.

Éq... $(C^6H^3AzO^4)^3$.
At... $(C^3H^3AzO^2)^3 = (CAzO)^3(C^2H^3O)^3$.

On introduit du cyanurate triargentique dans un mélange de chlorure acétique et d'éther absolu (Ponomarew, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XVIII, p. 3273). On distille ensuite l'éther et on reprend le résidu par du chloroforme pur. Cet imide est en petits cristaux, fusibles, se décomposant à 170 degrés. Il est insoluble dans l'éther, soluble dans l'acide acétique anhydre et très peu soluble dans le chloroforme.

L'alcool et l'eau bouillante le décomposent.

ISOMÈRES DE L'ACIDE CYANURIQUE

On connaît trois isomères de l'acide cyanurique. Deux de ces isomères se forment quand on traite l'urée par l'acétone hexabromé.

L'acétone hexabromé $C^6Br^6O^2$ se forme par réaction du brome sur la bromodichromazine. La bromodichromazine résulte de l'action du brome sur le triamidophénol :

$$3(C^{12}H^3(AzH^2)^3O^2H) + 4H^2O^2 + 9Br^2 = 6AzH^4Br + HBr + \underbrace{C^{36}H^8Br^{11}Az^3O^{14}}_{\text{Bromodichromazine}}.$$

$$\underbrace{C^{36}H^8Br^{11}Az^3O^{14}}_{\text{Bromodichromazine}} + 17Br^2 + 14H^2O^2 = 3C^6Br^6O^2 + 3AzH^4Br + 9C^2O^4 + 24HBr.$$

On mêle intimement de l'acétone hexabromé et de l'urée et l'on chauffe. Quand la masse commence à fondre, on constate qu'une quantité notable de bromoforme se dégage ; ce phénomène se produit jusqu'à ce que la masse se solidifie de nouveau. On a alors un mélange de deux isomères de l'acide cyanurique.

La température de la réaction modifie les proportions relatives de chacun de ces acides. L'un est soluble dans l'alcool ; l'autre l'est très peu. On peut désigner ces deux acides par α et β.

L'acide α est le moins soluble dans l'alcool et l'acide β le plus soluble.

Acide α-cyanurique, $C^6Az^3H^3O^6 + H^2O^2$.

Préparation. — On mélange 1 partie d'urée avec 3 ou 4 parties d'acétone hexabromé et l'on chauffe au bain d'huile à 150-160 degrés, finalement à 180 degrés, dans une cornue suivie d'un récipient, en faisant passer un courant d'hydrogène.

Du bromoforme distille, il se dégage du gaz carbonique et de l'ammoniaque.

Quand vers la fin on porte la température à 180 degrés, une vive ébullition se manifeste en même temps que d'abondantes vapeurs de bromoforme se dégagent.

Puis le produit se solidifie dans la cornue. On le dissout dans l'eau bouillante, qui laisse un résidu brun. La solution est traitée par l'éther, qui enlève le bromoforme, et l'on concentre pour faire cristalliser. Les cristaux sont traités par l'alcool bouillant, qui dissout l'isomère β. On peut répéter le traitement par l'alcool (Herzig).

Propriétés. — Fines aiguilles terminées en pointes, plus solubles dans l'eau chaude que dans l'eau froide, presque insolubles dans l'alcool, même bouillant, insolubles dans l'éther.

100 grammes d'alcool à 22 degrés en dissolvent $0^{gr},556$.

Cet acide contient une molécule d'eau qu'il perd facilement; il peut du reste être obtenu anhydre en le faisant cristalliser dans l'acide azotique. Il se sublime sans fondre.

Chauffé rapidement dans un tube, il se décompose et donne des vapeurs cyaniques.

Chauffé avec de l'acide sulfurique étendu, il donne de l'acide cyanurique ordinaire; avec le perchlorure de phosphore, on obtient du chlorure de cyanogène, $(C^2Az)^3Cl^3$.

Il donne avec la soude caustique les mêmes réactions que l'acide cyanurique ordinaire.

L'iodure d'éthyle forme avec son sel d'argent de l'acide iodhydrique et de l'alcool.

La solution aqueuse de cet acide donne à froid avec le nitrate d'argent ammoniacal un précipité $C^6Az^3(AzH^4)Ag^2O^6 + H^2O^2$.

La solution aqueuse chaude, additionnée de sulfate de cuivre en solution ammoniacale, donne un précipité pulvérulent brun violacé, $C^6Az^3H(AzH^4)CuO^6$.

L'eau de baryte ajoutée à une solution chaude de l'acide, jusqu'à apparition d'un précipité stable et non davantage, donne, en filtrant rapidement le liquide chaud, un sel de baryte $C^6Az^3HBa^2O^6 + 4H^2O^2$, différent du sel donné par l'acide cyanurique ordinaire, lequel est anhydre.

Avec un excès de lessive de soude il se conduit comme l'acide ordinaire.

Le sel de baryte bouilli avec de l'acide sulfurique étendu donne de l'acide cyanurique ordinaire. L'acide azotique, chargé de vapeurs nitreuses, semble agir de même.

Les principaux sels sont :

Le *sel de baryte* $C^6Az^3HBa^2O^6 + 4H^2O^2$. Il est donné comme il a été dit. Il se différencie du sel de l'acide cyanurique ordinaire par l'eau qu'il renferme.

Le *sel de cuivre* $C^6Az^3H(AzH^4)CuO^6$ est anhydre à 110 degrés. C'est un précipité pulvérulent *brun violet* obtenu comme on l'a dit plus haut.

Le *sel d'argent* $C^6Az^3(AzH^4)Ag^2O^6 + H^2O^2$ s'obtient avec la solution d'acide saturée à froid et une solution d'azotate d'argent dans l'ammoniaque étendue.

Les principaux caractères qui différencient l'acide ordinaire et l'acide α, sont : 1° l'eau de cristallisation ; l'acide ordinaire renferme $2H^2O^2$, et l'acide α renferme H^2O^2 ;

2° Les cristaux de l'acide ordinaire sont gros et mesurables, ceux de l'acide α sont très petits ;

3° Leurs sels de baryte contiennent des quantités de baryte bien différente ;

4° 100 parties d'alcool dissolvent 0,359 d'acide ordinaire et 0,557 d'acide α.

Acide β-cyanurique.

Préparation. — 1° Même préparation que l'acide α, mais il ne faut pas dépasser 170 degrés ou au maximum 180 degrés et maintenir la chaleur plus longtemps ;

2° Chauffer à 170 degrés l'acétone hexabromé et le biuret. L'acide β domine.

Propriétés. — Fines aiguilles soyeuses, par séparation d'une solution aqueuse faite à chaud. Elles sont insolubles dans l'éther et plus solubles dans l'eau et dans l'alcool que l'acide α et l'acide ordinaire.

Chauffé avec précaution, cet acide se sublime sans fondre.

Chauffé brusquement, il ne donne pas de vapeurs cyaniques.

Le perchlorure de phosphore réagit sur l'acide β, mais sans donner de chlorure de cyanogène comme avec α. Une longue ébullition avec une lessive alcaline le décompose totalement en acide carbonique et ammoniaque.

Les deux sels principaux sont :

Le *sel de cuivre*, qui y est obtenu avec une solution ammoniacale de sulfate de cuivre. Il est *violet clair*.

Le *sel d'argent* se prépare comme le sel α avec l'azotate d'argent ammoniacal.

Acide cyanilique.

Éq... $C^6Az^3H^3O^6 + 2H^2O^2$.

Le troisième isomère présente la même formule et le même nombre de molécules d'eau que l'acide cyanurique qui a été préparé par Liebig.

Formation. — Il se forme quand on traite le mellon par l'acide azotique bouillant. On laisse refroidir et l'acide cyanilique se sépare (Liebig).

Par addition d'un acide minéral on le dégage de ses sels.

Propriétés. — Il cristallise dans l'eau en cristaux larges et courts, dans l'acide azotique en prismes à 4 pans. Il est différencié de l'acide cyanurique ordinaire par une plus grande solubilité dans l'eau.

L'acide sulfurique le dissout et par addition d'eau il précipite de l'acide cyanurique.

Le cyanilate d'ammoniaque donne avec l'azotate d'argent un précipité répondant à l'acide cyanilique dans lequel 1 équivalent d'argent remplace 1 équivalent d'hydrogène. Quand on précipite le cyanilate de potasse par l'azotate d'argent, on obtient le cyanilate triargentique $C^6Az^3Ag^3O^6$.

Polymères des éthers cyaniques.

Certains éthers cyaniques se polymérisent au contact de la triéthylphosphine (Hofmann).

Polymère méthylisocyanique $(C^2H^3,C^2AzO^2)^x$. — Quand on met une goutte de triéthylphosphine en présence d'éther méthylisocyanique, il se transforme, en dégageant beaucoup de chaleur, en cristaux fusibles à 98 degrés.

Polymère éthylisocyanique $(C^4H^5,C^2AzO^2)^x$. — La triéthylphosphine transforme de même, lentement à la température ordinaire, très rapidement à 100 degrés en tube scellé, l'éther éthylcyanique. Le produit de polymérisation fond à 95 degrés. Cette température de fusion est exactement celle de l'éther éthylisocyanurique $(C^2AzO^2)^3(C^4H^5)^3$ et les deux produits sont vraisemblablement identiques.

ACIDE CYANURIQUE NORMAL.

Éq... $(C^2AzHO^2)^3$.
At... $(CAzHO)^3$.

Formule de cet acide. — L'acide cyanurique normal doit présenter d'après certains atomistes la formule atomique de constitution suivante :

$$C(OH)\begin{matrix}\nearrow AzC(OH)\searrow \\ \searrow AzC(OH)\nearrow\end{matrix}Az.$$

Il n'est cependant point permis de considérer cette formule comme établie d'une façon indubitable.

L'acide cyanurique normal n'a pu être obtenu, mais il existe une série d'éthers, dont les propriétés conduisent à en admettre l'existence et à lui supposer une formule de constitution spéciale. Par polymérisation des éthers cyaniques normaux ou éthers de Cloëz, on obtient des éthers qui sont des *éthers cyanuriques normaux;* ceux étudiés précédemment méritent le nom d'éthers isocyanuriques.

La caractéristique des éthers cyanuriques vrais ou nouveaux est que

sous l'influence des alcalis ils se dédoublent en alcool et acide cyanurique.

Par la distillation, ils se transforment en leurs isomères, les éthers isocyanuriques ou éthers cyanuriques ordinaires.

ÉTHER MÉTHYLCYANURIQUE NORMAL.

Éq... $C^6Az^3(C^2H^3)^3O^6 = (C^2Az^2(C^2H^3)^3O^2)^3$.
At... $C^3Az^3(CH^3)^3O^3 = (CH^3)^3(O.CAz)^3$.

Préparation. — On le prépare en opérant comme pour obtenir l'éther méthylcyanurique.

L'éther méthylcyanurique ordinaire étant séparé par l'esprit de bois, on évapore ce liquide qui laisse alors de l'éther méthylcyanurique normal et de l'éther diméthylamidocyanurique. Le premier de ces deux corps étant soluble dans l'éther et le second ne l'étant à peu près pas, on fait la séparation à l'aide de ce dissolvant.

On le prépare encore avec le méthylate de sodium et le bromure de cyanogène ou le bromure cyanurique (Ponomarew, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XVIII, p. 3264; Clāson, *Jour. für prakt. Chem.* [2], t. XXXIII, p. 131).

Il se forme aussi par action à froid du cyanurate triargentique sur l'iodure de méthyle (Ponomarew).

Propriétés. — Il cristallise, par refroidissement de la solution dans l'eau chaude, en aiguilles, fusibles à 132 degrés. Il bout à 160-170 degrés, en se transformant partiellement en éther méthylcyanurique ordinaire.

Corps peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante.

Il se combine à 2 équivalents de sublimé corrosif pour donner un composé cristallisé en aiguilles très fines, brillantes et soyeuses.

A cet éther se rattache l'*éther diméthylamidocyanurique.*

ÉTHER TRIÉTHYLIQUE.

Éq... $(C^4H^5.O^2.C^2Az)^3$.
At... $(C^2H^5.O.CAz)^3$.

Formation. — Il se forme : 1° quand on conserve de la cyanétholine (E. Mulder);

2° Ou par action de l'éthylate de sodium sur le chlorure ou le bromure cyanurique (Ponomarew);

3° Ou encore en dirigeant du cyanogène dans un mélange d'éthylate de sodium et d'éther absolu (Ponomarew);

4° Par le cyanurate d'argent et l'iodure d'éthyle réagissant à froid; il se forme en même temps l'autre éther cyanurique.

Propriétés. — Corps huileux, se solidifiant à zéro, et fondant ensuite à 29 degrés, bouillant sans décomposition à 275 degrés.

100 parties d'eau froide en dissolvent 0,7 partie. La solution se trouble quand on la chauffe à 29-30 degrés.

Il est précipité par le réactif de Nessler.

Sa solution aqueuse donne avec le brome un précipité jaune, constitué par de fines aiguilles de la formule $(C^2AzO^2.C^4H^5,Br^2)^3$.

Mulder a obtenu, en maintenant à zéro la solution aqueuse de l'éther, des cristaux en fines aiguilles renfermant 12 molécules d'eau.

Ponomarew a combiné l'éther à 2 équivalents de sublimé (*Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XVIII, p. 3265).

ÉTHER DIÉTHYLÉ.

Éq... $C^{14}H^{11}Az^3O^6$.

At... $\left.\begin{matrix}(C^2H^5.O)^2 \\ HO\end{matrix}\right\} C^3Az^3$.

On chauffe au bain-marie l'éther triéthylé et de l'eau de baryte saturée (Ponomarew).

Après évaporation, séparation de l'excès de baryte par l'acide carbonique, on évapore de nouveau.

On fait un sel de plomb : le sel de plomb étant préparé, on en dégage l'éther monoacide par l'hydrogène sulfuré.

Il se sépare dans l'eau en poudre cristalline, fusible à 200 degrés, sublimable en partie au-dessus de 200 degrés et donnant du carbimide.

Le *sel de baryte* cristallise en solution aqueuse concentrée avec 3 équivalents d'eau ou 3 molécules pour la formule atomique. En solution diluée, des aiguilles cristallines de ce sel se séparent et renferment 12 équivalents d'eau ou 12 molécules pour la formule atomique.

Le *sel de plomb* est très peu soluble dans l'eau froide.

ÉTHER TRIISOAMYLIQUE.

Éq... $(C^{10}H^{11}.O^2.C^2Az)^3$.

At... $(C^5H^{11}.O.CAz)^3$.

Composé préparé par Cläson.

Corps sirupeux, distillant au-dessus de 360 degrés, en donnant un peu d'isoamylcarbimide (*Jour. für prakt. Chem.* [2], t. XXXIII, p. 131).

ACIDES SULFOCYANIQUES.

Éq... C^2AzHS^2.
At... CAzHS.

Syn. — *Acide sulfocyanhydrique*, *Acide rhodanhydrique*. Ces noms sont impropres.

GÉNÉRALITÉS SUR LES ACIDES SULFOCYANIQUES

L'oxygène de l'acide cyanique peut être remplacé par du soufre ou du sélénium et donner ainsi des acides sulfo ou sélénio-cyaniques.

De même qu'on a deux acides cyaniques, l'acide isocyanique ou acide ordinaire et l'acide cyanique normal; de même on peut supposer deux acides sulfocyaniques. Ces deux acides seront nommés, acide isosulfocyanique et acide sulfocyanique normal;

La formule atomique de constitution de ces acides est $Az \equiv C - SH =$ acide sulfocyanique normal.

$CS = Az - H =$ acide isosulfocyanique ou sulfocarbimide.

On a qualifié les sels de sulfocyanures, le mot sulfocyanate doit être employé.

On a obtenu des sels et des éthers de l'acide sulfocyanique et du sulfocarbimide, mais on n'a isolé en réalité qu'un seul acide sulfocyanique. De plus, cet acide se conduit tantôt comme un acide sulfocyanique normal, tantôt comme un carbimide. Cependant le plus grand nombre de réactions le rapproche plutôt du sulfocarbimide.

HISTORIQUE

Dès la fin du siècle dernier Winterl et Bucholz, et dès le commencement de ce siècle Rink, remarquèrent que les cyanures dans certaines conditions colorent en rouge vif les persels de fer, mais ils ne déterminèrent pas exactement les conditions de cette réaction. En 1808, Porret indiqua une méthode régulière de formation de l'acide sulfocyanique. Il faisait bouillir le bleu de Prusse avec le sulfure de potassium et il remarquait que le composé formé restitue de l'acide cyanhydrique sous l'influence des oxydants. En 1814, Porret établit dans l'acide qu'il avait obtenu, la présence du carbone de l'azote et du soufre. La présence du soufre dans cet acide amena Grotthus à lui donner le nom d'*acide anthrazothionique*. L'analyse définitive fut faite par Berzelius.

Il fut étudié depuis avec soin par Liebig, Vöhler et un grand nombre de chimistes.

Les conditions dans lesquelles on obtient l'acide sulfocyanique étant différentes, on peut supposer que, de même que dans le cas de l'acide cyanique, on obtiendra parfois l'acide normal, parfois son isomère; mais on remarquera que

les métaux donnent avec l'acide sulfocyanique des sels qui semblent dériver de l'acide normal, que cet acide soit obtenu par action de l'air sur un mélange d'acide cyanhydrique et d'hydrogène sulfuré ou par la décomposition spontanée de l'acide thiosulfocarbamique. De plus, son éther éthylsulfocyanique, préparé par action du sulfocyanate de potasse sur l'éthylsulfate de potasse, se conduit comme un éther normal, puisque dédoublé il restitue de l'acide sulfocyanique normal. On est donc en présence de propriétés inverses de celles constatées en étudiant les acides cyaniques; l'acide isocyanique est celui qu'on obtient le plus régulièrement, tandis que dans le cas de l'acide sulfocyanique, c'est l'acide normal.

Les éthers dérivés du sulfocarbimide, ou acide isosulfocyanique, donnent par décomposition une amine.

ACIDE SULFOCYANIQUE NORMAL.

Éq... C^2AzHS^2.
At... $Az \equiv C - SH$.

Origine. — Par action de la myrosine sur le myronate de potasse, dans la graine de moutarde, il se forme du glucose, du sulfate acide de potasse et du sulfocyanate d'allyle.

Cet acide existe aussi en petite quantité à l'état salin, dans l'urine de l'homme, du chien, du bœuf, d'autres mammifères, des oiseaux, etc. On l'a trouvé également dans la salive.

Formation. — 1° L'acide sulfocyanique se forme à l'état salin par action du soufre sur les cyanures métalliques (Babcock).

Le sulfocyanate de potasse se forme par addition de soufre à la solution aqueuse de cyanure de potassium : on chauffe longtemps.

2° L'acide cyanhydrique se combine de même au sulfure d'ammonium, contenant du soufre en excès (Liebig) :

$$C^2AzH + (AzH^4S)^2S^2 = C^2Az(AzH^4)S^2 + AzH^4S.HS.$$

3° Il se forme aussi par action du cyanogène sur du sulfure de potassium sulfuré (Wöhler).

4° On chauffe du sulfure de carbone avec une solution alcoolique d'ammoniaque (Zeise) :

$$C^2S^4 + 4AzH^3 = C^2Az(AzH^4)S^2 + 2(AzH^4S).$$

5° Il résulte de l'action du sulfure de carbone sur l'amidure de sodium (Beilstein, Geuther) :

$$C^2S^4 + NaH^2Az = AzH^2.C^2S^2.S^2Na$$
$$AzH^2.C^2S^2.S^2Na = C^2AzNaS^2 + H^2S^2.$$

6° On expose à l'air de l'acide cyanhydrique chargé d'hydrogène sulfuré :

$$C^2AzH + H^2S^2 + O^2 = H^2O^2 + C^2AzHS^2.$$

Les modes de formation indiqués ci-dessus, de 1° à 6°, constituent des procédés d'ordre synthétique. Ajoutons qu'on peut encore obtenir l'acide sulfocyanique comme il suit :

7° On décompose par les acides les sulfocyanates :

$$\text{Éq...}\ C^2AzHgS^2 + HCl = HgCl + C^2AzHS^2.$$
$$\text{At...}\ (CAzS)^2Hg + 2\,HCl = HgCl^2 + 2\,CAzHS.$$

8° On laisse décomposer spontanément de l'acide thiosulfocarbamique :

$$\text{Éq...}\ C^2AzH^3S^2 = C^2AzHS^2 + H^2S^2.$$
$$\text{At...}\ CS\begin{cases}AzH^2\\SH\end{cases} = CSAzH + H^2S.$$

Préparation de l'acide anhydre. — On obtient l'acide anhydre en faisant agir, dans un tube de verre, le gaz chlorhydrique sec ou l'hydrogène sulfuré sec, sur le sulfocyanate de mercure, comme l'a indiqué Wöhler; mais il ne faut pas opérer sur une trop grande quantité de matière, la réaction pouvant être explosive (Hermès).

L'acide sulfocyanique va se condenser dans un récipient très refroidi, sous forme de liquide incolore, qui se solidifie en cristallisant.

Préparation de l'acide en solution. — La solution aqueuse de cet acide s'obtient par action de l'acide sulfhydrique sur le sulfocyanate de mercure en présence d'eau.

Cette solution ne s'altère pas ; elle est d'autant plus stable que la solution est plus étendue. Quand elle renferme 12,70 pour 100 d'acide, elle a une densité égale à 1,040 à 17 degrés et présente une odeur comparable à celle de l'acide acétique (Hermès).

Propriétés. — L'acide sulfocyanique anhydre est une huile incolore, se solidifiant à — 12°,5 et miscible à l'eau en toutes proportions. C'est un acide monobasique.

Les solutions de l'acide libre, aussi bien que les solutions de ses sels, sont colorées en rouge très intense par les solutions des persels de fer.

L'acide sulfocyanique pur et anhydre se décompose très facilement en acide cyanhydrique et en *acide persulfocyanique* ou *acide xanthanhydrique* $C^4Az^2H^2S^6$; mais en solution il est d'autant plus stable que la solution est plus diluée.

L'acide sulfocyanique libre et concentré produit sur le papier une tache rouge, qui peu à peu au contact de l'air, rapidement quand on chauffe, finit par disparaître, tandis que l'acide étendu ne produit pas cet effet.

Quand on fait bouillir la solution aqueuse, elle se décompose partiellement,

tandis qu'une partie de l'acide reste sans altération. L'autre donne du gaz carbonique, de l'ammoniaque et du sulfure de carbone.

L'hydrogène naissant, résultant de l'action du zinc sur l'acide chlorhydrique, donne de la trithioformaldéhyde, de l'ammoniaque, de la méthylamine et de l'hydrogène sulfuré (Hofmann):

$$C^2AzHS^2 + 2H^2 = C^2H^2S^2 + AzH^3.$$
$$C^2AzHS^2 + H^2 = C^2AzH + H^2S^2.$$
$C^2H^2S^2$ donne $(C^2H^2S^2)^3$ ou trithioformaldéhyde.

L'acide sulfhydrique le transforme en ammoniaque et sulfure de carbone:

$$C^2AzHS + H^2S^2 = C^2S^4 + AgH^3.$$

Quand on chauffe l'acide ou l'un de ses sels alcalins, additionné d'acide sulfurique, on dédouble l'acide sulfocyanique en ammoniaque et oxysulfure de carbone: $C^2O^2S^2$.

Les acides organiques dédoublent l'acide sulfocyanique ou ses sels de potasse et d'ammoniaque (Kekulé) en oxysulfure de carbone et nitrile ou amide.

Les équations suivantes représentent les réactions :

$$C^2AzHS^2 + C^4H^4O^4 = C^2O^2S^2 + C^4H^3O^2.H^2Az.$$
$$C^2O^2S^2 + C^4H^3O^2.H^2Az = C^2O^2S^2 + C^4H^3Az + H^2O^2.$$

Il a été constaté que l'acide organique étant de l'acide acétique, le sel étant le sel ammoniacal, quand on ne passe pas 80 degrés, on obtient l'*acide acétylpersulfocyanique*, éq. $C^4H(C^4H^3O^2)Az^2S^6$; à une température plus élevée il se forme de l'acétamide et de l'oxysulfure de carbone (Nencki, Leppert, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. VI, p. 903).

L'anhydride acétique agit de même.

Réaction caractéristique.— On peut considérer comme réaction caractéristique de l'acide sulfocyanique la propriété qu'il présente de donner un rouge intense avec les persels de fer. L'apiine donne bien une réaction analogue en présence de sels ferreux et ferriques, mais facile à différencier, les sels ferreux seuls la donnant. L'acide méconique donne la couleur rouge-sang avec les sels ferriques, mais cette coloration résiste à l'action du chlorure d'or, tandis que celle produite par l'*acide sulfocyanique* disparaît en présence de ce sel (Vogel).

TITRAGE D'UNE SOLUTION D'ACIDE SULFOCYANIQUE.

L'acide sulfocyanique précipite la solution d'argent. Lextreit, le premier, a indiqué que l'addition d'une petite quantité d'un persel de fer pourrait être utilisée pour permettre ou de doser l'acide sulfocyanique avec une solution d'argent, ou de doser l'argent en utilisant le sulfocyanate de fer comme indicateur; mais il ne fit qu'indiquer le principe.

Une vraie méthode de dosage fut indiquée réellement par Volhard.

On doit remarquer que cette coloration donnée avec les persels de fer est détruite par l'acide azotique. Ceci est vrai quand l'acide est concentré, ou quand même étendu il est en solution chaude. Les acides phosphorique, arsénique, iodique et oxalique, agissent comme l'acide azotique, mais l'addition d'un excès de persel de fer rétablit la réaction colorée. Les réducteurs décolorent le sulfocyanate de fer. On doit remarquer que la coloration du sulfocyanate de fer est d'autant moins marquée que la température est plus élevée ; mais par refroidissement, la couleur rouge réapparaît plus intense. Ceci tient à la formation de sels doubles, car en l'absence d'autres sels ou d'autres acides, le sulfocyanate de fer ne se décolore pas par la chaleur (H. Schiff, *Répert. de chimie pure*, 1859, p. 403).

Pour doser l'acide sulfocyanique, on ajoute une solution titrée d'azotate d'argent à la solution sulfocyanique contenant un peu de sulfocyanate de fer; la solution rouge se décolore quand l'argent est en excès.

Inversement, à une solution d'argent, contenant quelques gouttes de persel de fer, on ajoute de l'acide sulfocyanique (mieux une solution titrée de sulfocyanate) et, quand tout l'argent a précipité, la couleur rouge se manifeste.

On peut encore, étant donné un sulfocyanate dont la base est connue, doser la base, ce qui donnera évidemment le poids d'acide sulfocyanique combiné au métal ; et ceci que le sel soit ou solide ou en solution, ce qui est le cas ordinaire dans lequel un dosage est nécessaire (Zimmermann).

Pour le détail des opérations pratiques, nous renvoyons aux différents traités de chimie analytique.

Sulfocyanates métalliques.

Les sulfocyanates métalliques sont généralement solubles dans l'eau; en grand nombre, ils se dissolvent dans l'alcool. Ordinairement on en sépare l'acide sulfocyanique en le précipitant d'abord avec un sel d'argent, de cuivre ou de mercure. Des sulfocyanates de ces trois métaux, on sépare la base par formation d'un sel d'argent, de cuivre ou de mercure plus insoluble. Au rouge, la plupart des sulfocyanates donnent de l'azote, du cyanogène, du sulfure de carbone et un sulfure métallique (Wöhler).

Les oxydants les décomposent : l'acide azotique transforme le soufre en acide sulfurique et de l'acide cyanhydrique se dégage; le chlore, qui en solution aqueuse décompose les sulfocyanates, donne du pseudosulfocyanogène. L'acide sulfhydrique décompose les sulfocyanates en vertu de son action sur les métaux. L'action exercée par l'acide chlorhydrique demande à être examinée avec soin. L'acide chlorhydrique décompose le sulfocyanate d'argent, mais l'action n'est pas toujours complète ; de même il décompose facilement le sulfocyanate de mercure ; mais les acides chlorhydrique ou bromhydrique étendus ne décomposent que partiellement le sulfocyanate d'argent.

L'état d'acidité de la liqueur peut même changer le sens des réactions. En

effet, si l'acide chlorhydrique transforme, en présence d'un liquide neutre ou légèrement acide, le sulfocyanate d'argent en chlorure, inversement du chlorure d'argent en solution dans l'ammoniaque est précipité par l'acide sulfocyanique (Wolhard).

La réaction caractéristique de l'acide sulfocyanique avec les persels de fer est applicable à tous les sulfocyanates solubles.

Les principaux sels sont les suivants :

SULFOCYANATE D'AMMONIAQUE.

Éq... $C^2Az(AzH^4)S^2$.
At... $AzC\,S(AzH^4)$.

On l'obtient en faisant digérer de l'acide cyanhydrique avec du sulfure d'ammonium, ou du cyanhydrate d'ammoniaque et du soufre.

On le prépare en abandonnant, pendant un jour ou deux, un mélange de 30 parties d'ammoniaque concentrée, 30 parties d'alcool, et 7 à 8 parties de sulfure de carbone. On évapore ensuite au bain-marie le produit de la réaction.

Propriétés. — Ce sel est en cristaux tabulaires ou lamellaires, incolores, très facilement solubles, fusibles, à 159 degrés (Reynolds). Leur densité est égale à 1,3075 à 13 degrés. Quand on le maintient fondu, ce sel se transforme peu à peu partiellement en son isomère, le sulfocarbamide ou sulfourée. En chauffant davantage, soit entre 170 et 200 degrés, il se décompose en sulfocyanate de guanidine et hydrogène sulfuré.

Entre 230 et 260 degrés il se forme de l'acide sulfoprussiamique. Par une plus forte chaleur il se forme du mélam, équiv. : $C^{12}H^9Az^{11}$, et finalement du mellon. Avec un certain nombre d'oxydes ou de sels, il se forme des sulfocyanates doubles (avec 2 équivalents de sublimé, par exemple). Certains caractères physiques, en plus de ceux indiqués déjà, ont été étudiés avec soin. Il a été constaté que 100 parties d'eau à zéro dissolvent 122 parties de sulfocyanate d'ammoniaque et 162 parties à 20 degrés.

Ce corps étant très soluble dans l'eau, le phénomène physique de la dissolution peut amener un abaissement notable de température, car elle s'effectue sans action chimique. C'est ainsi qu'un mélange de 33 parties de sulfocyanate d'ammoniaque et de 100 parties d'eau, l'eau étant à 13°,2, donne une température de — 18 degrés (Rüdorff).

90 parties de sel et 90 parties d'eau à 17 degrés amènent un abaissement de température jusqu'à — 12 degrés (Clowes).

L'ammoniaque dans le sulfocyanate peut être remplacée par une amine, et l'on doit obtenir un sel présentant des propriétés analogues, et cependant les sulfocyanates d'éthylamine et d'isomylamine, sous l'influence de la chaleur, ne donnent point de sulfourée comme le sulfocyanate d'ammoniaque.

SULFOCYANATE DE POTASSE.

C^2AzKS^2.

Ce sel, souvent nommé rhodanure de potassium, s'obtient dans différentes conditions et spécialement en chauffant longtemps le ferrocyanure de potassium et du monosulfure de potassium, ou encore avec un mélange de potasse et de soufre. Dans cette réaction, le fer est séparé à l'état de sulfure.

Préparation. — 1° On le prépare facilement en fondant 46 parties de ferrocyanure de potassium desséché avec 17 parties de carbonate de potasse et 32 parties de soufre.

Après refroidissement, on extrait le produit de la réaction par l'alcool bouillant.

Quand on veut préparer ce sel par action du soufre sur le cyanure de potassium, on fait réagir 1 partie de soufre sur 2 parties de cyanure (Babcock);

2° En employant les éléments de réaction indiqués ci-dessus, après reprise par l'eau, le liquide étant séparé du précipité ferrugineux, Smelin recommande de le mélanger avec de l'alcool à 90 degrés. Le carbonate de potasse et le ferrocyanure de potassium non décomposé précipitent et la solution filtrée exposée au froid abandonne des cristaux de mellonure de potassium. L'eau bien débarrassée de l'alcool, soit par distillation, soit par évaporation, et évaporée donne des cristaux de sulfocyanate.

3° Pour éviter l'emploi de l'alcool, on peut neutraliser par l'acide acétique le liquide préalablement filtré, évaporer et purifier par recristallisation. Un peu d'acétate de plomb peut être ajouté pour précipiter le ferrocyanure de potassium non décomposé (Meillet).

4° On fond dans un vase de fer 17 parties de carbonate de potasse et 32 parties de soufre; on introduit dans la masse fondue 46 parties de ferrocyanure de potassium bien sec et l'on chauffe jusqu'à décomposition du ferrocyanure. On recouvre alors le vase et l'on maintient un certain temps une température modérée, pour décomposer l'hyposulfite de potasse. Après refroidissement, la masse fondue est reprise par l'eau; on filtre, on neutralise par l'acide sulfurique étendu et l'on évapore à cristallisation. Le sulfocyanate impur est purifié à l'alcool (Henneberg).

5° On fond 1 partie de ferrocyanure de potassium sec et 3 parties d'hyposulfite de potasse privé d'eau (Fröhde) :

$$2(CAz)^3FeK^2 + 12S^2KO^3 = 2FeS + KS + 6C^2AzKS^2 + 4,5S^2K^2O^8.$$

On purifie le produit.

6° Le procédé de préparation le plus économique est celui de Gélis.

Il décompose le dithiosulfocarbonate d'ammoniaque par le monosulfure de potassium :

$$2C^2S^6(AzH^4)^2 + K^2S^2 = 2C^2AzKS^2 + AzH^4S.HS + 3H^2S^2.$$

Le dithiosulfocarbonate est obtenu par le procédé Millon, en unissant directement le sulfure de carbone et le sulfure d'ammonium (E. Millon, *Jour. de phar.*, t. XXXVIII, p. 401).

7° On fond du sulfure de potassium, ou plutôt un mélange de soufre et de carbonate de potasse, et l'on y introduit peu à peu un mélange de sulfate d'ammoniaque, de charbon et de soufre (H. Fleck) :

$$S^2(AzH^4)^2O^8 + S^2 + C^2 = C^2Az(AzH^4)S^2 + 2H^2O^2 + S^2O^4.$$
$$2C^2Az(AzH^4)S^2 + K^2S^2 = 2C^2AzKS^2 + 2(AzH^4S).$$

La moitié de l'azote du sulfate d'ammoniaque est transformée en sulfocyanate ; l'autre moitié est perdue pour la préparation, mais peut encore industriellement être utilisée.

Propriétés. — Prismes incolores ou aiguilles cristallines, fusibles à 161°,2 (Pöhl) ; cette fusion se fait sans décomposition à l'abri de l'air.

Leur densité égale 1,886 à 1,906 (Bödeker).

Les cristaux de sulfocyanate de potasse possèdent un équivalent de réfraction $\left(P.\frac{n\alpha - 1}{d}\right)$ de 33,40 (Gladstone).

Ce sel est déliquescent, très soluble dans l'eau et dans l'alcool bouillant : 100 parties d'eau en dissolvent 130 parties. Un mélange de 150 parties de sulfocyanate de potasse et de 100 parties d'eau, abaisse la température à — 23 degrés (Rüdoff).

Ce sel a une saveur fraîche et piquante, ayant quelque chose de la saveur du raifort. Il n'est pas vénéneux ; absorbé, il se retrouve dans l'urine.

Quand on chauffe ce sel et qu'on le fond, il prend un aspect porcelané, au bout de quelque temps devient brun vert, prend ensuite une teinte indigo bleu et finalement, après refroidissement, redevient blanc (Nöllner).

Une solution concentrée de sulfocyanate de potasse se colore sous l'influence de l'acide azotique ; cette coloration est d'un rouge de sang plus marqué sous l'influence de l'acide nitreux ; elle n'est pas stable ; la décoloration se produit, ou quand on chauffe, ou quand on ajoute de l'eau.

Les autres oxydants agissent de même.

Une solution aqueuse de sulfocyanate de potasse se décompose à la longue, rapidement à chaud, en dégageant de l'ammoniaque.

La solution alcoolique se conserve bien mieux. Sa dissolution concentrée dissout le chlorure, le cyanure et le sulfocyanate d'argent ; l'addition d'eau amène la précipitation de cristaux de sulfocyanate d'argent.

Quand on fait passer du chlore sur du sulfocyanate fondu, la masse se boursoufle, jaunit, devient opaque et finalement se solidifie. Il se volatilise du chlorure de soufre et du chlorure de cyanogène. On voit aussi se former une vapeur rouge produisant par condensation un dépôt feuilleté rouge jaunâtre ou rouge ; ce corps renferme 68 pour 100 de soufre. Il reste comme résidu du chlorure de potassium et du mellon impur. D'après Wölkel, aucun de ces phé-

nomènes ne se produit si le chlore est réellement sec et exempt d'acide chlorhydrique.

Une solution alcoolique d'iode n'est pas décolorée par le sulfocyanate de potasse, même à l'ébullition.

Lorsque du gaz chlorhydrique passe sur du sulfocyanate fondu, il se dégage beaucoup de chaleur, en même temps qu'il se produit du sulfure de carbone, de l'acide cyanhydrique, du sel ammoniac et une matière épaisse, rouge jaunâtre. Cette dernière matière, qui se sublime avec le chlorure d'ammonium, émet les vapeurs acides qui rougissent les sels ferriques. Elle est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau chaude en dégageant du sulfure de carbone. Après refroidissement, l'eau dépose une poudre riche en soufre (Liebig). P. Klason a constaté (*Jour. für prakt. Chem.*, t. XXXVI, p. 57; *Bull. chim.*, t. XLIX, p. 128), que l'action du gaz chlorhydrique sec sur le sulfocyanate de potasse est à peine appréciable quand ce sel est sec; mais, si ce sel est légèrement humide, on a une matière blanche que Klason qualifie *chlorure de sulfourée*, et à laquelle il attribue la formule $AzH^2.C^2S^2.Cl$. Ce corps serait peut-être mieux dénommé chlorure sulfocarbamique.

L'acide chlorhydrique de densité 1,2 avec une solution saturée de sulfocyanate de potassium donne du chlorure de potassium, du chlorure d'ammonium, de l'oxysulfure de carbone, de l'acide carbonique et des traces de sulfure de carbone. Quand le liquide ne donne plus la réaction du sulfocyanate, l'addition d'eau détermine la formation d'un dépôt de petits cristaux blanchâtres dont la composition est sensiblement $C^4H^4Az^2S^8$.

Les différentes réactions répondant à la formation de ces composés peuvent être réunies et résumées dans la formule suivante :

$$5C^2S^2AzH + 5H^2O^2 = C^4H^4Az^2S^8 + CO^2 + 3AzH^3 + C^2H^2O^4 + C^2O^2S^2.$$

Par l'action d'un acide étendu, sur le sulfocyanate de potasse, on met en liberté l'acide sulfocyanique reconnaissable à son odeur.

Avec un acide non oxydant, on peut distiller un mélange d'eau et d'acide sulfocyanique.

Chauffé avec certains métaux, le sulfocyanate de potasse donne généralement du sulfure du métal en présence et du cyanure de potassium :

$$C^2AzKS^2 + M^2 = M^2S^2 + C^2AzK.$$

Chauffé avec les éthers chlorhydrique, bromhydrique, ou iodhydrique, ou distillé avec les sels de potassium des éthers sulfuriques acides, le sulfocyanate de potasse donne des éthers sulfocyaniques normaux. La réaction est différente avec le cyanate de potasse et les éthers sulfuriques acides qui, dans ces conditions, donnent des éthers isocyaniques.

Le perchlorure de phosphore agit sur le sulfocyanate de potasse sous l'influence d'une douce chaleur, conformément à l'équation suivante :

$$C^2AzKS^2 + PCl^5 = C^2AzCl + PS^2Cl^3 + KCl.$$

En élevant davantage la température, les produits de la réaction sont du chlorosulfure de phosphore PS^2Cl^3, du chlorure de soufre, du chlorure de cyanogène solide, et du trichlorure de phosphore (H. Schiff).

Böckmann, Philipp et Clève ont étudié certains sels doubles formés par le sulfocyanate de potasse avec le cyanure et l'iodure mercuriques. Indiquons les suivants :

1° $C^2AzKS^2(C^2AzHg)$. — Aiguilles blanches et brillantes, inaltérables à l'air, très solubles dans l'eau chaude (Clève). Ce sel se forme à peu près dans les mêmes conditions que le suivant avec lequel il est peut-être identique.

2° $C^2AzKS^2 (C^2AzHg)^2 + 2H^2O^2$. — On mélange les solutions des deux sels et le précipité se sépare. Il est constitué par des lamelles cristallines nacrées ou des prismes, selon la concentration des solutions. La potasse ou l'ammoniaque ne précipitent pas sa solution (Philipp).

3° $4C^2AzKS^2(C^2AzHg)^2$. — Larges lamelles très peu solubles dans l'eau froide, très solubles à chaud (Böckmann).

4° $C^2AzKS.HgI + H^2O^2$; en atomes : $2CAzKS.HgI^2 + 2H^2O$. — On fait dissoudre de l'iodure mercurique dans une solution de sulfocyanate de potasse. Cette solution saturée abandonne un sel jaune déliquescent, partiellement dédoublé par l'eau en iodure mercurique jaune, qui se transforme ensuite en iodure rouge (Philipp).

Une combinaison isomérique, ou polymérique, qui semble être un *dithiocyanate de potasse*, se forme quand on traite l'acide sulfocyanique par la potasse alcoolique, qu'on ajoute de l'alcool et qu'on évapore à l'exsiccateur la couche inférieure du liquide. Ce sel a pour formule $C^4Az^2K^2S^4 + H^2O^2$. Il est en prismes monocliniques jaunes.

Sulfocyanate de sodium, C^2AzNaS^2.

Préparation. — Fröhde prépare ce sel en faisant réagir 1 partie de ferrocyanure de potassium sur 3,5 parties d'hyposulfite de soude desséché.

Meitzendorff a préparé aussi le sulfocyanate de soude comme le sel de potassium, en appliquant un procédé comparable à celui de Fröhde, c'est-à-dire en fondant du ferrocyanure de potassium et de l'hyposulfite de soude desséché.

Tables rhombes déliquescentes, très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Il donne, comme le sel de potasse, un sel double avec le cyanure de mercure, $C^2AzNaS^2(C^2AzHg)^2 + 2H^2O^2$ (Clève), en aiguilles incolores, perdant leur eau à l'air en devenant blanches.

Sulfocyanate de lithine, C^2AzLiS^2. — Cristaux plats hygrométriques (Hofmann).

Sulfocyanate de magnésie, $C^2AzMgS^2 + 2H^2O^2$. — Cristaux mal formés, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, se combinant au cyanure de mercure

pour donner $C^2AzMgS^2,2C^2AzHg + 2H^2O^2$ en mamelons formés d'aiguilles cristallines (Clève).

Ce même sel double existe anhydre (Böckmann).

Sulfocyanate de chaux, $(C^2AzCaS^2)^2 + 3H^2O^2$. — Aiguilles déliquescentes, très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Il donne avec le cyanure de mercure $(C^2AzCaS^2)^2(C^2AzHg)^2$ en paillettes brillantes, et un autre sel en grands cristaux plats renfermant, pour la même formule, $8H^2O^2$; ce dernier sel ressemble aux sels doubles formés par le cyanure de mercure avec les sulfocyanates de baryte et de strontiane, mais il est plus soluble (Clève). A l'air, il perd $5H^2O^2$, et le reste à 130-140 degrés.

Böckmann a obtenu ce sel anhydre.

Sulfocyanate de strontiane, $(C^2AzSrS^2)^2 + 3H^2O^2$. — Masses déliquescentes, très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

$(C^2AzSrS^2)^2(C^2AzHg)^4 + 4H^2O^2$ est en tables minces, perdant $2H^2O^2$ à l'air (Clève).

Sulfocyanate de baryte $(C^2AzBaS^2)^2 + 2H^2O^2$. — Aiguilles cristallines longues et brillantes, avides d'eau, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, perdant leur eau entre 160 et 170 degrés.

Kekulé, le distillant avec du benzoate de baryte, a obtenu principalement du benzonitrile.

$2[(C^2AzBaS^2)^2](C^2AzHg)^2$ est en paillettes nacrées.

$(C^2AzBaS^2)^2(C^2AzHg)^4 + 4H^2O^2$ est en prismes courts à 6 ou à 4 pans, solubles dans l'eau chaude.

Sulfocyanate de glucinium. — Sel difficilement cristallisable.

Sa solution aqueuse se décompose par l'évaporation à 100 degrés. Il se sépare alors du persulfocyanogène.

Sel soluble dans l'alcool (O. Hermes).

Sulfocyanate de lanthane. — Aiguilles déliquescentes, renfermant 7 molécules d'eau (pour la formule atomique).

Dans le vide sulfurique, ces cristaux perdent $3H^2O^2$. Il forme un *sel double avec le mercure* $(C^2AzS^2)^3La^2,3(C^2Az)^2Hg^2 + 12H^2O^2$, cristallisant en écailles blanches ou en cristaux tabulaires. Sel, peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau chaude.

Conservé dans l'air sec, il perd $6H^2O^2$, et la totalité de son eau à 110 degrés (Clève).

Sulfocyanate de cérium, $(C^2AzS^2)^3Ce^2 + 7H^2O^2$. — Prismes incolores, déliquescents, solubles dans l'eau et dans l'alcool; donnant, avec le cyanure de mercure, $(C^2AzS^2)^3Ce^2,3(C^2Az)^2Hg^2 + 12H^2O^2$, en cristaux opaques, solubles dans l'eau chaude. Ils perdent $7H^2O^2$ en présence d'acide sulfurique, et $3H^2O^2$ à 100 degrés.

Sulfocyanate d'aluminium. — Masse gommeuse dont la solution se décompose par l'évaporation.

Sulfocyanate de zinc, $(C^2AzZnS^2)^2$. — Sel soluble dans l'alcool, qui l'abandonne en cristaux anhydres, très solubles dans l'eau. Il se dissout dans l'ammoniaque, et la solution laisse, par évaporation, des prismes rhomboïdaux de sulfocyanate de zincammonium, $(C^2AzS^2)^2Az^2H^6Zn^2$, décomposables par l'eau. Fleischer a préparé aussi ce sel en faisant dissoudre de l'oxyde de zinc dans le sulfocyanate d'ammoniaque.

On connaît d'autres sels doubles; tels sont les suivants :

$$C^2AzZnS^2.Hg^2Cy^2 + 2H^2O^2,$$

ou un sel de formule double (Clève), et

$$(C^2AzZnS^2)^2,2Hg^2Cl^2,3AzH^3.$$

Ce dernier sel résiste assez bien à l'action de la chaleur; à 100 degrés, il ne se décompose pas, mais l'eau le dissout facilement. Ce sel double cristallise en aiguilles brillantes.

Sulfocyanate de thallium, C^2AzTlS^2. — Sel en lamelles minces et brillantes, peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau chaude, insoluble dans l'alcool et dans l'éther (Kuhlmann).

Il cristallise dans le système quadratique. Les cristaux ont été examinés par Miller : formes, m, a^1, h^1 ; angles :

$$a^1h^1 = 128°\,20'; \quad ma^1 = 116°\,1'; \quad a^1a^1 = 127°\,58'.$$

Ce sel donne, avec le sulfocyanate de potasse qui le dissout, un sel double cristallisant en prismes brillants.

SULFOCYANATES D'URANIUM.

Sel uraneux. — Ce corps est vert foncé, cristallin, et soluble dans l'eau.

Sel uranique. — Corps soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool.

SULFOCYANATE D'YTTRIUM.

$$(C^2AzS^2)^3Y^2 + 6H^2O^2.$$

Prismes solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, décomposables à 100 degrés, et dégageant de l'acide sulfocyanique. Avec le cyanure de mercure il donne, $(C^2AzS^2)^3Y^23(C^2Az)^2Hg^2 + 12H^2O^2$. Cristaux plats, solubles dans l'eau, perdant 7 molécules d'eau dans le vide sulfurique (Clève, Höglund).

SULFOCYANATE DE DIDYME.

$(C^2AzS^2)^3Di^2 + 6 H^2O^2$.

Aiguilles déliquescentes, perdant $2 H^2O^2$ dans l'air sec. Il donne un sel double, avec le cyanure de mercure, $(C^2AzS^2)^3Di^2,3(C^2Az)^2Hg^2 + 12 H^2O^2$. Aiguilles rose clair, brillantes, solubles dans l'eau chaude. Dans le vide sulfurique, ces cristaux perdent $7 H^2O^2$, et $3 H^2O^2$ de plus à 100 degrés.

SULFOCYANATE D'ERBIUM.

$(C^2AzS^2)^3Er + 6 H^2O^2$.

Cristaux prismatiques roses, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Ils se décomposent à 100 degrés, en dégageant de l'acide sulfocyanique.

Combiné à 6 équivalents de cyanure de mercure, il donne un sel double cristallisé en tables renfermant 12 molécules d'eau. Il en perd 6 dans le vide sulfurique (Clève et Höglund).

SULFOCYANATE DE MANGANÈSE.

$(C^2AzMnS^2)^2 + 3 H^2O^2$.

Petites aiguilles peu solubles. Il donne un sel double avec le cyanure de mercure $(C^2AzMnS^2)^2,2(C^2AzHg) + 4 H^5O^2$ (Meitzendorff, Clève).

SULFOCYANATES DE FER.

Sel ferreux, $(C^2AzFeS^2)^3 + 3 H^2O^2$. — On dissout du fil de fer pur dans l'acide sulfocyanique aqueux et l'on évapore dans le vide.

Prismes rhombiques, obliques, de coloration verte, facilement solubles dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther (Claus).

$(C^2AzHgS^2)(C^2AzFeS^2)$ se forme par action du cyanure de mercure (Clève).

Sel ferrique, $(C^2AzS^2)^3Fe^2 + 3 H^2O^2$. — Prismes rouge brun, facilement solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa solution est d'un rouge brun foncé très vif. Sa formation suffit à indiquer des traces de fer. Sa solution aqueuse pure se décolore en présence de beaucoup d'eau, et il se sépare une petite quantité d'un sel basique insoluble.

Quant à la solution incolore, elle renferme de l'acide cyanhydrique, de l'acide sulfocyanique, de l'acide sulfurique et du sulfocyanate ferreux.

Les acides phosphorique et oxalique font de même disparaître la coloration du sulfocyanate ferrique (Claus).

D'autres acides, tels que l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide malique, l'acide lactique, agissent de même; mais une addition d'acide chlorhydrique ramène la coloration rouge.

L'acide sulfocyanique est un réactif très sensible du fer au maximum; mais un sel de fer au maximum est un réactif plus sensible de l'acide sulfocyanique.

SULFOCYANATE DE NICKEL.

$(C^2AzNiS^2)^2 + 1/2 H^2O^2$.

Sel formé en saturant l'acide sulfocyanique par l'hydrate de nickel. La solution est verte et laisse, par évaporation, une poudre jaune cristalline.

La solution ammoniacale est bleue; elle donne des cristaux bleus et efflorescents $(C^2AzNiS^2)^2 4 AzH^3$, qu'on écrit aussi $(C^2AzS^2)^2[Az^2H^4Ni^2(AzH^4)^2]$ et que l'eau décompose.

Avec le cyanure de mercure, on a $(C^2AzNiS^2)^2 2 (C^2AzHg)^2 + xH^2O^2$. Précipité verdâtre amorphe, peu soluble.

Clève a encore obtenu un sulfocyanate double de nickel et de mercure $(C^2AzNiS^2)^2,(C^2AzHgS^2)^2 + 2 H^2O^2$.

Le spectre d'absorption du nickel dans une solution de sulfocyanate d'ammoniaque est caractéristique (Wolff, *Fres. Zeit.*, t. XVIII, p. 38).

Constatation du cobalt en présence du nickel et du fer. — On précipite la solution de trois métaux par un excès de sulfocyanate d'ammoniaque et le carbonate de soude. On filtre et le liquide filtré est agité avec un mélange à parties égales d'alcool amylique et d'éther.

Quand la liqueur contient du cobalt, la solution éthérée présente les bandes d'absorption caractéristiques entre les raies C et D. Cette réaction est très sensible pour le cobalt (Vogel).

SULFOCYANATE DE CHROME.

La formule de ce sel est $(AzC^2S^2)^6Cr^4$. Clasen l'obtient en dissolvant de l'hydrate chromique qu'on vient de précipiter, dans l'acide sulfocyanique. La solution froide est vert violacé; chaude, elle est vert pur. Évaporée lentement, elle laisse une masse amorphe, déliquescente.

Acide chromosulfocyanique.

$3 HC^2AzS^2.Cr^2(C^2AzS^2)^3$.

On prépare cet acide en traitant par l'hydrogène sulfuré le sel double de plomb ou d'argent dont on parlera plus loin (Rœsler).

Cet acide n'est pas connu à l'état de pureté et anhydre, mais seulement en solution.

La solution concentrée est rouge, très fortement acide, et décomposable par l'évaporation en acide sulfocyanique et sulfocyanate de chrome, C^2AzHS^2 et $(C^2AzS^2)^3Cr^2$. Ce dernier sel peut être représenté par une formule double.

CHROMOSULFOCYANATE D'AMMONIAQUE.

$$(C^2AzS^2)^{12}Cr^4(AzH^4)^6 + 8H^2O^2.$$

On chauffe le sulfocyanate d'ammoniaque avec de l'hydrate chromique récemment précipité.

CHROMOSULFOCYANATE DE POTASSE.

$$(C^2AzS^2)^2Cr^4K^6.$$

Chauffez pendant deux heures 6 parties de sulfocyanate de potasse en solution de concentration moyenne et 5 parties d'alun de chrome.

Laissez refroidir; additionnez le liquide d'alcool pour précipiter les sulfates, évaporez et faites cristalliser dans l'alcool.

Propriétés. — Cristaux quadratiques, presque noirs, rouge-rubis par transmission, d'une densité égale à 1,7107 à 16 degrés, et à 1,7051 à 17°,5 (Clarke). Ces cristaux sont inaltérables à l'air, perdent leur eau à 110 degrés, deviennent plus foncés à température plus élevée et reprennent leur coloration en refroidissant. Cette propriété se rencontre du reste dans un certain nombre de corps; plus la température s'élève, plus la coloration des corps devient foncée; exemple : le soufre, l'iodure de plomb, etc...

1 partie se dissout dans 0,72 partie d'eau et dans 0,94 partie d'alcool. Une solution étendue de soude caustique le décompose à chaud en précipitant de l'oxyde de chrome. L'ammoniaque le décompose aussi à chaud, mais bien plus lentement.

Les carbonates alcalins et le sulfure d'ammonium sont sans action. L'acide chlorhydrique étendu est sans action à froid et le décompose à chaud. Avec l'acide chlorhydrique concentré, il se forme un corps jaune qui semble être de l'acide persulfocyanique.

La plupart des sels ne précipitent pas la solution; le sulfate de cuivre fait passer sa solution du rouge vineux au bleu violet, et donne un précipité brun qui contient de l'oxydule de cuivre.

Le sublimé donne un précipité rouge; le nitrate mercureux, un jaune qui devient ensuite vert foncé; les sels d'étain, un précipité blanc.

CHROMOSULFOCYANATE DE SOUDE.

$$(AzC^2S^2)^{12}Cr^4Na^6 + 14H^2O^2.$$

On fait réagir le sulfate chromique et le sulfocyanate de soude, on sépare le sulfate de soude formé, on fait cristalliser dans l'eau et dans l'alcool.

Cristaux plats, minces, peu colorés, efflorescents dans l'air sec.

CHROMOSULFOCYANATE DE BARYTE.

$$(AzC^2S^2)^{12}Cr^4Ba^6 + 16H^2O^2.$$

Mélangez des solutions de sulfocyanate de baryte et de chlorure chromique ; faites bouillir, évaporez et séparez par cristallisation du chlorure de baryum formé.

Prismes courts à quatre pans, rouge-rubis, déliquescents à l'air humide, efflorescents sur l'acide sulfurique.

CHROMOSULFOCYANATE DE PLOMB.

$$(AzC^2S^2)^{12}Cr^4Pb^6 + 4Pb^2O^2 + 8H^2O^2.$$

Précipité rose donné par l'acétate de plomb dans une solution du sel de potasse. Lavé, il devient jaune et se transforme en :

$$(AzC^2S^2)^{10}Cr^4Pb^4 + 4Pb^2O^2 + 5H^2O^2.$$

Chauffé à 90 degrés, il perd son eau.

L'eau bouillante le transforme en sulfocyanate de plomb et oxydes de plomb et de chrome.

CHROMOSULFOCYANATE D'ARGENT.

$$(AzC^2S^2)^{12}Cr^4Ag^6.$$

Sel obtenu par double décomposition. C'est un précipité rouge-brique qui chauffé à 100 degrés, perd 53,90 pour 100 d'eau.

Sel insoluble dans l'ammoniaque, soluble dans le cyanure de potassium en donnant une solution rouge vif.

Sulfocyanates de chromammonium.

La formule générale de ces sels est :

$$(AzC^2S^2)^4(Az^2H^5Cr^2)HM.$$

Ces sels ont été étudiés surtout par Reinecke.

Sel ammoniacal. — AzH^4 remplace M dans la formule précédente. Ce sel a été obtenu par Morland en mélangeant 5 parties de sulfocyanate d'ammonium avec 2 parties de bichromate de potasse. Dans le sulfocyanate fondu on ajoute par fractions le bichromate pulvérisé. La masse mousse, dégage de l'ammoniaque et se solidifie. On reprend par l'eau, on filtre, on ajoute du chlorhydrate d'ammoniaque en fragments. Il se sépare de petites écailles brillantes.

Sel soluble dans l'eau, l'éther, l'alcool ; cristallisant dans l'eau en dodécaèdres rhomboïdaux ; décomposable par l'eau bouillante en sulfocyanate d'ammoniaque, sulfocyanate de chrome et oxyde de chrome.

Il est peu stable ; les acides et les alcalis, même étendus, l'altèrent. Il se décompose à 120 degrés.

Sel potassique. — Ce sel présente la formule du sel ammoniacal en remplaçant AzH^4 par K. Il est anhydre à 100 degrés et s'obtient par action de la potasse sur le sel ammoniacal. On fait cristalliser dans l'eau chaude.

Lamelles ou cubes rouge-rubis, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Sel sodique. — Lamelles cristallines d'un éclat gras.

Sel cuivreux. — Cu^2 remplace AzH^4. On mélange le sel ammoniacal, de l'acide sulfureux et du sulfate de cuivre.

Précipité pulvérulent jaune.

Sel mercurique.— Précipité rose rouge, floconneux, insoluble dans l'eau et les acides étendus.

Ce sel se détruit au-dessus de 180 degrés.

Sel argentique. — Précipité rose, insoluble dans l'eau et les acides étendus.

Sel plombique. — Poudre rouge jaunâtre, soluble dans l'eau bouillante.

Acide libre. — L'acide libre s'obtient en décomposant par l'hydrogène sulfuré, le sel mercurique. Sa solution est rouge foncé ; peut être évaporée à basse température sans décomposition, mais non à chaud. Le résidu d'évaporation est rouge amorphe.

La solution présente une réaction acide ; elle décompose les carbonates.

La réaction la plus nette est la coloration rouge très foncé que prend sa solution sous l'influence du chlorure ferrique.

SULFOCYANATE DE COBALT, $(AzC^2CoS^2)^2$.— On fait réagir l'acide sulfocyanique en solution aqueuse sur de l'hydrate de cobalt récemment précipité. Le liquide rouge foncé qui se forme bleuit par la concentration et laisse une masse cristalline jaunâtre. Sel soluble dans l'eau et dans l'alcool. Avec le cyanure de mercure, il donne $(C^2AzCoS^2)^2 2(C^2AzHg) + 4H^2O^2$; sel soluble dans l'eau chaude (voy. *Sulfocyanate de nickel*).

SULFOCYANATE DE CADMIUM, C^2AzCdS^2. — Prismes brillants, anhydres, incolores et peu solubles. L'ammoniaque les dissout et la solution donne des cristaux de sulfocyanate de cadmium-ammonium que l'eau décompose. Avec le cyanure de mercure on a $C^2AzCdS^2.Hg^2Cy^2 + 2H^2O^2$ (Clève). Ce dernier sel est en petits cristaux solubles dans l'eau chaude et inaltérables à l'air.

SULFOCYANATE DE MOLYBDÈNE.— L'acide chlorhydrique contenant en solution de l'acide molybdique se colore en jaune foncé par le sulfocyanate de potasse. L'addition d'éther ou d'une lame de zinc colore la solution en rouge très vif.

SULFOCYANATE DE BISMUTH, $(AzC^2S^2)^3Bi$. — C'est une poudre jaune.

SULFOCYANATES DE CUIVRE. — *Composé cuivrique*, $(C^2AzCuS^2)^2$. — Précipitez une solution concentrée d'un sel cuivrique par le sulfocyanate de potasse, sans en ajouter en excès. Poudre noire cristalline, se transformant par lavage à l'eau en sel cuivreux.

L'ammoniaque le transforme en $C^2AzS^2,Az^2H^6Cu^2$, en petites aiguilles bleues.

Composé cuivreux. — Quand on ajoute au sulfocyanate de potasse en solution un mélange de sulfate de cuivre et d'un réducteur, sulfate ferreux et acide sulfureux, il se forme une poudre blanche.

Sel insoluble dans l'eau et dans les acides, et soluble dans l'ammoniaque.

Il donne avec l'ammoniaque un sel double cristallisé.

Le *sel cuivreux*, additionné d'une solution ammoniacale de cyanure de mercure et laissé exposé un certain temps à l'air qui l'oxyde, donne :

$$(C^2AzS^2)^2Az^2H^4(AzH^4)^2Cu^2.(C^2AzHg)^2.$$

Précipité bleu foncé, en petits cristaux plats.

L'eau décompose ce sel ; il résiste à une température de 100 degrés sans perdre d'ammoniaque.

Une solution alcoolique de sulfocyanate de potasse additionnée à chaud de sulfocyanate cuivrique précipite par l'évaporation une poudre jaune amorphe : $(C^2AzS^2)^2Cu^2(Cu^2AzS^2)2^2Cu^2$.

Sel cuprosocuprique. — Il a été obtenu par J. Hull.

SULFOCYANATE D'ÉTAIN, $(C^2AzSnS^2)^2$.— L'oxydestanneux récemment précipité se dissout en grande partie dans la solution d'acide sulfocyanique. La partie insoluble est une poudre jaune orange clair. Au bout d'un certain temps, la

solution laisse déposer de l'hydrate stanneux. Cette précipitation se fait rapidement à chaud. Par concentration, le sulfocyanate d'étain se sépare.

Sel jaune-citron, soluble dans l'alcool et dans l'eau.

La solution aqueuse est fluorescente. Elle précipite en noir par la potasse et fournit par évaporation un sel double.

On n'a pas obtenu de sel stanniqué, l'hydrate stannique étant insoluble dans l'acide sulfocyanique (Clasen).

Sulfocyanates de mercure.

Sel mercureux, $C^2AzHg^2S^2$. — Ce sel s'obtient en mélangeant du sulfocyanate de potasse avec une solution étendue et employée en grand excès de nitrate mercureux additionné d'acide azotique.

C'est un précipité blanc, insoluble dans l'eau. Chauffé avec les alcalis, il abandonne du mercure.

Sel mercurique, C^2AzHgS^2. — On le prépare en ajoutant une solution de sulfocyanate de potasse à une solution de nitrate mercurique.

Précipité amorphe, incolore, lourd, insoluble dans l'eau, soluble dans un excès de sel de potasse ou dans un excès de nitrate de mercure. Il est légèrement soluble dans l'eau bouillante et se sépare en cristaux plats pendant le refroidissement. Il est à peine soluble dans l'alcool et dans l'éther, et décomposable par les radiations lumineuses.

Il brûle lorsqu'on le chauffe en augmentant considérablement de volume, ce qui a fait désigner le produit de la combustion des fragments allongés de ce sel sous le nom de *serpents de Pharaon*.

Le composé $C^2AzH.S^2.C^2AzHgS^2$ est un corps en aiguilles jaunes (Hermes).

Par addition d'ammoniaque à la solution de sulfocyanate double de potassium et de mercure, il précipite une poudre jaune-citron ; c'est un sel basique, $(C^2AzHgS^2)^2\,2Hg^2O^2$. Ce sel se décompose brusquement à 180 degrés et laisse du mellon par calcination (Claus). Pour Philipp, la formule de ce sel est : $C^2AzS^2AzH^2Hg^2,Hg^2O^2$. La lumière le colore en gris.

On obtient un sel encore plus basique $(C^2AzHgS^2)^2.3Hg^2O^2$ en faisant bouillir avec l'eau le sulfocyanate mercuro-ammonique jusqu'à ce qu'il soit transformé entièrement en une poudre jaune; dans ces conditions, il se dégage du gaz ammoniac et du sulfocyanate d'ammoniaque reste dissous; par addition d'ammoniaque, à la solution de sulfocyanate de mercure et d'ammonium, on précipite le même sel. Chauffé, ce sel basique se décompose brusquement; les acides le décomposent avec une grande facilité (Fleischer).

Les sels doubles donnés par le sulfocyanate de mercure sont les suivants :

Sulfocyanate mercurammonique,

$$(C^2AzHgS^2)^2 3AzH^3 + H^2O^2 \quad \text{ou} \quad 2(C^2AzHgS^2)^2.4AzH^3 + H^2O^2.$$

Ce sel se forme quand on introduit peu à peu de l'oxyde jaune de mercure

dans une solution bouillante aqueuse, ou de préférence alcoolique, de sulfocyanate d'ammoniaque. On ajoute l'oxyde mercurique jusqu'à ce qu'il cesse de disparaître, puis on filtre rapidement. Par le refroidissement, des cristaux prismatiques clinorhombiques se séparent.

La détermination exacte de la formule de ce sel est difficile, car il perd de l'ammoniaque (A. Fleischer).

Combinaison d'acide sulfocyanique et de sulfocyanate mercurique, $2(C^2AzHgS^2.C^2AzHS^2)$. — Ce sel se dépose par évaporation d'une solution de sulfocyanate de mercure dans l'acide sulfocyanique.

Sel cristallisant en aiguilles jaunes (Hermes).

Sulfocyanates de mercure et d'ammoniaque. — 1° $(C^2AzHgS^2)^2C^2AzH^4S^2$. — Prismes incolores (Nordstrœm).

2° $(C^2AzHgS^2)^2(C^2Az(AzH^4)S^2)^2$. — Il se sépare de l'eau mère du sulfocyanate mercurammonique.

Il se forme en dissolvant à chaud le sulfocyanate de mercure dans le sulfocyanate d'ammoniaque.

Cristaux clinorhombiques (Fleischer).

Sulfocyanate de mercure et de potassium $(C^2AzHgS^2)^2C^2AzKS^2$. — On broie du chlorure mercureux et une solution concentrée de sulfocyanate de potasse; on filtre, et le liquide filtré abandonne ce sel par évaporation. Il est en tables jaunes, qu'on sépare d'autres cristaux et qu'on fait recristalliser dans l'eau bouillante. Ou encore, à une solution de nitrate mercurique, on ajoute du sulfocyanate de potasse jusqu'à formation d'une masse cristalline jaune. Ou enfin, on fait simplement dissoudre le sulfocyanate de mercure dans une solution de sulfocyanate de potasse chaude.

Aiguilles blanches et soyeuses, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau chaude, décomposables par un grand excès d'eau, solubles dans les chlorures alcalins, dans l'alcool et dans l'éther (Claus, Philipp).

Sel double de sodium, $(C^2AzHgS^2)^2(C^2AzNaS^2)^2$. — Prismes incolores. Ce sel se dissocie dans l'eau.

Sel double de baryte, $(C^2AzHgS^2)^2(C^2AzBaS^2)^2$. — Aiguilles inaltérables à l'air.

Sel double de strontiane. — Même formule que le précédent. Cristallisé en prismes incolores qui contiennent 3 molécules d'eau.

Sel double de chaux. — Même formule que les sels précédents. Prismes incolores, anhydres, inaltérables à l'air. Sel décomposable par l'eau.

Sel double de magnésie. — Même formule. Aiguilles très fines, anhydres inaltérables à l'air, décomposables par l'eau.

Sel double de cadmium, $(C^2AzHgS^2)^4(C^2AzCdS^2)^2$. — Aiguilles blanches (Nordström).

Sel double de zinc, $(C^2AzHgS^2)^2(C^2AzZnS^2)^2$. — Par addition d'un sel de zinc à une solution de sulfocyanate de mercure, on a un précipité volumineux, cristallisé.

Ce sel est insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'acide chlorhydrique étendu et soluble dans une solution de sulfocyanate de potasse (Clève).

Sel double de fer, $(C^2AzHgS^2)^2(C^2AzFeS^2)^2$. — Ce sel est une poudre cristalline soluble dans l'eau. On l'obtient en évaporant dans le vide une solution de sulfocyanate de mercure et de chlorure ferreux.

Sel double ferrique. — Longs prismes noirs, presque insolubles dans l'eau (W. Skey).

Sels doubles de manganèse. — 1° $(C^2AzHgS^2)^2(C^2AzMnS^2)^2$. — Cristaux grenus jaunes.

2° $3(C^2AzHgS^2)^2.2(C^2AzMnS^2)^2 + 3H^2O^2$. — Grands cristaux tabulaires verdâtres (Nordstrœm).

Sel double de cobalt, $(C^2AzHgS^2)^2(C^2AzCoS^2)^2$. — On combine les deux sels, en présence d'acide sulfocyanique.

Petits prismes à quatre pans, bleu-indigo, peu solubles dans l'eau ou dans l'acide chlorhydrique étendu.

On peut le chauffer à 120 degrés sans l'altérer.

L'ammoniaque le transforme en une poudre jaune.

Sel double de nickel, $(C^2AzHgS^2)(C^2AzNiS^2)^2 + 2H^2O^2$. — Sel formé par union directe des deux sels.

Petites aiguilles bleues, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante, perdant leur eau à 120 degrés (Clève).

Sel double de cuivre $(C^2AzHgS^2)^2(C^2AzCuS^2)^2 + H^2O^2$. — Poudre cristalline, peu soluble, vert jaunâtre.

Ce sel se forme par le mélange des solutions des deux sels.

Sel double de molybdène. — Précipité floconneux.

Il existe encore un certain nombre d'autres sels doubles de mercure. Nous nous contenterons d'indiquer le suivant : $(C^2AzHgS^2)C^4H^3HgO^4$. Sel cristallisé en lamelles (Byck).

Sulfocyanate d'argent, C^2AzAgS^2. — Ce sel est un précipité blanc, caillebotté comme le chlorure d'argent, insoluble dans l'eau et soluble dans l'ammoniaque. Il est insoluble dans les acides étendus.

Le chlore sec le transforme en chlorure de cyanogène solide, chlorure d'argent et chlorure de soufre. Le chlore humide et contenant de l'acide chlorhydrique donne en outre un sublimé rouge.

L'iode, en solution éthérée, donne de l'iodure d'argent et un liquide rouge brun, volatil, altérable, qui paraît être C^2AzIS^2.

L'iodure d'éthyle donne du sulfocyanate d'éthyle et non un carbimide (Hofmann).

On connaît des *sels doubles :*

1° $C^2AzAgS^2.AzH^3 = C^2Az(AzH^3Ag)S^2$. — Le sulfocyanate d'ammoniaque dissout le sulfocyanate d'argent; l'addition d'eau dans cette solution détermine un précipité.

L'addition d'ammoniaque détermine au contraire la formation de paillettes brillantes répondant à la formule ci-dessus.

Ce sel est peu stable; perd son ammoniaque à l'air et se décompose dans l'eau (Gintl. Weith);

2° $C^2AzAgS^2.C^2Az(AzH^4)S^2$. — Ce sel se forme quand on introduit un excès d'oxyde d'argent dans une solution bouillante de sulfocyanate d'ammoniaque. On maintient l'ébullition tant qu'il se dégage de l'ammoniaque, on filtre, et par refroidissement le sel cristallise en aiguilles incolores.

3° $C^2AzAgS^2.C^2AzKS^2$. — Ce sel résulte de l'évaporation d'une solution de sulfocyanate d'argent dans le sulfocyanate de potassium. Il cristallise en octaèdres orthorhombiques fusibles à 140 degrés, et que l'eau dédouble en sel de potassium et en sel d'argent qui précipite (Hull).

4° Il existe un sulfocyanate double d'argent et de cuivre.

5° Le chromosulfocyanate d'argent, ou plus exactement sulfocyanate double d'argent et de chrome, a pour formule : $3(C^2AzAgS^2).Cr^2(C^2AzS^2)^3$ (Rösler, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CXLI, p. 192).

Sulfocyanates d'or. — *Sel double ammoniacal,* $C^2AzAuS^2.AzH^3$. — Ce sel précipite quand, à du sulfocyanate double d'or et de potasse, on ajoute de l'ammoniaque.

Cristaux microscopiques incolores, peu solubles dans l'eau froide, décomposables dans l'eau bouillante, solubles dans l'ammoniaque.

Sulfocyanates d'or et de potasse. — 1° $C^2AzKS^2.C^2AzAuS^2$. — On obtient ce sel en ajoutant, à une solution de sulfocyanate de potasse, du chlorure d'or aussi longtemps que le précipité qui se forme se redissout. La solution du sulfocyanate de potasse doit être chauffée à 80 degrés.

Ce sel est en prismes jaune clair, facilement solubles dans l'eau et dans l'alcool, fusibles au-dessus de 100 degrés.

2° $C^2AzKS^2.Au(C^2AzS^2)^3$. — Ce sel s'obtient quand on mélange une solution froide de sulfocyanate de potasse employée en excès avec du chlorure d'or neutre. Il est en aiguilles rouge orangé, solubles dans l'alcool et dans l'éther, solubles en se décomposant dans l'eau froide.

Sulfocyanates de palladium. — Le sel simple est inconnu.

Sels doubles. — *Sulfocyanopalladate de potasse.* — Il est préparé comme le sel semblable de platine.

Grands cristaux anhydres, rouge-rubis, très solubles dans l'eau et dans l'alcool. Il est décomposable en fondant à haute température, et est oxydé par l'acide azotique en donnant un composé blanc exempt de soufre.

Sulfocyanopalladite de potasse. — Aiguilles rouge foncé.

Sulfocyanate de palladammonium, $(C^2AzS^2)^2Az^2H^6Pd^4$. — Sel obtenu par réaction du sulfocyanate de potasse et du chlorure de palladammonium.
Aiguilles rouge brun (Croft).

Sulfocyanates de platine.

Il existe deux séries de sels doubles de platine, dont la composition est semblable à celle des chloroplatinates et des chloroplatinites. On les obtient par double décomposition en traitant le sulfocyanate de potasse par le chloroplatinate ou le chloroplatinite de potasse.

Les formules sont les suivantes :

Sulfocyanoplatinites, $C^2AzS^2M.C^2AzS^2Pt$.
Sulfocyanoplatinates, $C^2AzS^2M.(C^2AzS^2)^2Pt$.

Ces sels peuvent jusqu'à un certain point être comparés au ferro et au ferricyanure de potassium. Par double décomposition ils peuvent échanger le métal M et donner de nouveaux sels. Ils sont colorés, la teinte variant du jaune clair au rouge foncé. La chaleur les décompose facilement. Les produits de la décomposition sont odorants.

Les oxydants, le chlore ou l'acide azotique donnent avec ces sels de l'acide sulfurique, de l'acide cyanhydrique et une matière rouge ou brune, non cristalline, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, inattaquable par la potasse, et que l'ammoniaque colore en jaune.

C'est à Buckton que nous devons la connaissance des quelques faits qui viennent d'être exposés, et l'étude de tous les composés sulfocyaniques platinés.

Le corps résultant de l'action des oxydants et qui se colore en jaune par l'ammoniaque paraît être du sulfocyanate platineux C^2AzS^2Pt. Buckton y a trouvé à l'analyse 62,27 pour 100 de platine, la théorie indiquant 63,05 pour 100.

La réaction suivante explique la formation de ce corps :

$$(C^2AzS^2)^2Pt.C^2AzKS^2 + 11\,Cl + 8\,H^2O^2 = C^2AzS^2Pt$$
$$+ S^2HKO^8 + S^2H^2O^8 + 11\,HCl + 2C^2AzH.$$

L'ammoniaque donne avec ces sels du sulfocyanate de platosammonium.

I. — SULFOCYANOPLATINITES

$C^2AzS^2Pt.C^2AzMS^2$.

Les sels solubles donnent avec les sels des autres métaux les réactions suivantes :

Avec les sels de cuivre, cuivreux ou cuivriques	Précipité noir, tirant sur le pourpre.
Avec les sels mercureux	Pas de précipité; la liqueur change de couleur par l'ébullition.
Avec les sels d'argent	Précipité jaune pâle.
Avec les sous-sels de plomb	Précipité jaune pâle ; les sels de plomb ne donnant pas de changements.
Avec les sels d'or	Précipité couleur saumon.
Avec le ferrocyanure de potassium	A l'ébullition, précipité presque blanc.
Avec l'acide chromique	Précipité rougeâtre et dégagement d'acide cyanhydrique.
Avec les sels de platosamine	Précipité jaune.
Avec les sels de diplatosamine	Précipité couleur chair.

Examinons d'abord l'acide :

ACIDE SULFOCYANOPLATINEUX.

Éq... $C^2AzHS^2.C^2AzS^2Pt$.
At... $(CAzHS)^2(CAzS)^2Pt$.

Cet acide s'obtient en décomposant avec précaution le sulfocyanoplatinite de baryte par l'acide sulfurique dilué. Il est très instable, car, par évaporation, même dans le vide, il se décompose; et une matière rouge ou jaune, contenant du platine, se dépose.

Sel de potasse, $C^2AzKS^2.C^2AzS^2Pt$. — Il se forme en faisant dissoudre du protochlorure de platine dans du sulfocyanate de potasse, dissolution accompagnée d'un grand dégagement de chaleur.

Il est mieux de prendre le procédé suivant :

On fait réagir parties égales de sulfocyanate et de chloroplatinite de potasse, ce dernier sel étant obtenu en neutralisant par le carbonate de potasse une solution chlorhydrique de protochlorure de platine. Dans cette préparation il importe de ne point oublier que le sulfocyanoplatinite de potasse est très soluble et qu'on ne l'obtient point cristallisé par l'évaporation. On devra donc opérer sur des liqueurs concentrées et n'ajouter le chloroplatinite que par fractions pour éviter une élévation de température trop marquée. Par refroidissement, la liqueur dépose spontanément des cristaux minces, renfermant du chlorure de potassium. On purifie par l'alcool concentré. La solution alcoolique aban-

donne par évaporation spontanée les cristaux du sel de potasse et de platine; on les purifie par nouvelle cristallisation dans l'eau.

Il se forme encore quand on fait bouillir longtemps une solution de sulfocyanoplatinate de potasse; ou aussi par action du carbonate de potasse sur le sulfocyano-platinate de potasse.

Prismes microscopiques, réunis en étoiles, à six faces, d'un beau rouge, non déliquescents, inaltérables à 100 degrés, très solubles dans l'alcool et dans l'eau, 1 partie se dissout dans 2,5 parties d'eau à 15°,5.

Avec l'azotate d'argent il donne un précipité blanc jaune.

Sel d'argent, C^2AzAgS^2,C^2AzS^2Pt. — Précipité caillebotté, ressemblant au cyanure d'argent; soluble partiellement dans l'ammoniaque, en se décomposant. Le sulfocyanate de potasse le dissout, mais la solution se décompose quand on ajoute de l'eau.

Sel de diplatosammonium, $C^2AzS^2Pt.C^2AzS^2[AzH^2Pt(AzH^4)]$. — Il précipite abondamment quand on mêle le chlorure de diplatosammonium avec un sulfocyanoplatinite soluble.

Sel insoluble dans l'eau et dans l'alcool; soluble dans l'acide chlorhydrique étendu. Isomère du sulfocyanate de platosammonium :

$$\underbrace{C^2AzS^2Pt.C^2AzS^2[AzH^2Pt(AzH^4)]}_{\text{Sulfocyanoplatinite de diplatosammonium.}} = 2\underbrace{[C^2AzS^2(AzH^3Pt)]}_{\text{Sulfocyanate de platosammonium.}}$$

II. — SULFOCYANOPLATINATES

$$(C^2AzS^2)^2Pt.C^2AzMS^2.$$

Les sulfocyanoplatinates solubles donnent avec les réactifs les précipités suivants :

Avec les sels mercureux..............	Précipité orangé.
Avec les sels ferreux..................	Grains noirs brillants.
Avec les sels cuivreux.................	Précipité brun.
Avec les sels cuivriques..............	Précipité rouge-brique.
Avec les sels de plomb................	Paillettes dorées solubles.
Avec les sous-sels de plomb...........	Précipité rouge.
Avec les sels d'argent.................	Précipité rouge orangé.
Avec les sels d'or.....................	Précipité rose.
Avec les sels de platosamine...........	Précipité orangé.
Avec les sels de diplatosamine.........	Précipité rouge-vermillon.
Avec le ferrocyanure de potassium......	Il y a formation de bleu de Prusse à l'ébullition.

ACIDE SULFOCYANOPLATINIQUE.

Il s'obtient en précipitant par l'acide sulfurique une solution concentrée et chaude de sulfocyanoplatinate de plomb. On filtre; la liqueur formée est acide,

de coloration rouge foncé. On peut aussi décomposer le sel de plomb par l'acide sulfhydrique. La solution de l'acide décompose les carbonates et dissout le zinc en dégageant de l'hydrogène et en donnant un corps jaune insoluble.

Par évaporation dans le vide on a des cristaux mal formés; par évaporation à chaud l'acide se décompose.

Sel ammoniacal, $(C^2AzS^2)^2Pt,C^2Az(AzH^4)S^2$. — On fait réagir à chaud le sel de potasse sur une solution assez concentrée de sulfate d'ammoniaque : on enlève le sulfate par l'alcool. Lames hexagonales d'un beau rouge. La solution se décompose à l'ébullition.

Sel de potasse, $(C^2AzS^2)^2Pt.C^2AzKS^2$. — Par addition de chlorure platinique à une solution froide de sulfocyanate de potasse, on a du chloroplatinite de potasse, et de l'acide sulfocyanique se dégage. Mais, si le sel de potasse est en solution concentrée, préalablement chauffée à 70-80 degrés, il ne se forme pas de précipité. La liqueur devient rouge et, par évaporation, donne de beaux cristaux plats de sulfocyanoplatinate de potasse. On prépare donc ce sel comme il suit :

Préparation. — On fait une solution concentrée de 5 parties de sulfocyanate de potasse, on chauffe presque à l'ébullition et l'on ajoute 4 parties de chloroplatinate de potasse. La liqueur est filtrée et, par refroidissement, des cristaux se séparent; on les fait recristalliser au moyen de l'alcool bouillant.

Propriétés. — Lames ou prismes hexagones, cramoisis. Ce sel se dissout dans 12 parties d'eau à 60 degrés et dans une quantité moindre d'eau bouillante ou d'alcool bouillant. Il est doué d'une saveur nauséabonde et se décompose à température élevée. Il est à froid sans action sur les sels ferriques; chauffé en solution avec eux, il donne un mélange qui noircit et il dépose des grains brillants.

Les acides sulfurique et chlorhydrique concentrés le décomposent.

Broyé avec du chlorate de potasse, il fait explosion.

Avec la potasse il donne une masse rouge gélatineuse.

Chauffé avec du carbonate de potasse, il dégage de l'acide carbonique ; il y a formation de sulfocyanoplatinite. La formule suivante représente la réaction :

$$6[(C^2AzS^2)^2PtC^2AzKS^2] + 4(C^2K^2O^6) = 6[(C^2AzS^2)Pt.C^2AzKS^2] \\ + S^2K^2O^8 + 5C^2AzKS^2 + C^2AzK + 4C^2O^4.$$

Sa solution aqueuse donne, avec le zinc métallique, du noir de platine, de l'acide sulfocyanique, du sulfate neutre de potasse et de l'acide sulfurique libre.

En faisant digérer une solution à 10 pour 100 de sulfocyanate de potasse avec du chlorure de platine dissous, Wyrouboff a obtenu un sel :

$$(C^2AzS^2)^4Pt^2.2C^2AzKS^2 + 2H^2O^2,$$

qui par refroidissement se sépare en cristaux monocliniques.

Sel de soude. — On précipite le sel de plomb par le sulfate de soude.

Larges tables grenat, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Sel de baryte. — Évaporez à siccité, à une douce chaleur, 9 parties de sulfocyanoplatinate de potasse et 4 parties de chlorure de baryum, et reprenez la masse par l'alcool.

La solution alcoolique abandonnera de longs prismes rouge foncé.

Sel moins stable que le sel de potasse.

Sel de cuivre. — Obtenu avec le sulfate de cuivre et le sel de potasse.

Précipité rouge-brique, devenant noir à l'ébullition.

L'ammoniaque le dissout en donnant une coloration verte.

Sel de fer, $(C^2AzS^2)^2Pt,C^2AzFeS^2$. — A une solution de sulfate ferreux acidulée on ajoute le sel de potasse.

Précipité noir cristallin, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, formé de lames hexagonales à angles arrondis. Il résiste bien aux acides dilués, mais non aux acides concentrés.

La lessive de potasse, à froid, en précipite le fer.

Le sulfate ferrique donne un composé semblable.

Sel de plomb. — On fait réagir l'acétate de plomb et le sel de potasse.

Belles lames hexagonales, dorées, solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'eau froide, décomposables par l'eau chaude.

Le *sous-sel* $(C^2AzS^2)^2Pt.C^2AzPbS^2.PbO$, formé avec le sous-acétate de plomb, est rouge brillant, insoluble dans l'alcool et dans l'eau, soluble dans les acides même dilués.

Sel d'argent, $(C^2AzS^2)^2Pt.C^2AzAgS^2$. — Précipité orangé foncé, fondant dans l'eau bouillante, qui le décompose; récemment préparé, il est soluble dans l'ammoniaque. Le sulfocyanate de potasse le dissout et, par addition d'eau, le sel d'argent se précipite.

Sel de mercure, $(C^2AzS^2)^2Pt.C^2AzHg^2S^2$.—Précipité caillebotté, orangé foncé, formé par action du nitrate mercureux sur une solution du sel de potasse.

A l'ébullition le précipité est jaune clair.

Il se décompose à 150 degrés.

Sulfocyanate de platosammonium, $C^2AzS^2.AzH^3Pt$. — On fait réagir le sel de potasse et le chlorure de platosammonium; ou l'on traite par l'ammoniaque le sulfocyanoplatinate ou le sulfocyanoplatinite de potasse.

Préparation. — Faites dissoudre ensemble dans l'eau 1 partie de sulfocyanate de potasse, et 1,6 partie de chlorure de platosammonium. On chauffe presque à l'ébullition, on ajoute un égal volume d'alcool pour augmenter la solubilité et l'on filtre à chaud. Par le refroidissement, des aiguilles jaune-paille

se séparent. Par addition du carbonate d'ammoniaque au sel de potasse, il se dégage du gaz carbonique, le liquide jaunit, et des aiguilles jaunes se séparent.

On peut employer l'ammoniaque caustique, mais il faut en éviter un excès, qui donnerait une matière insoluble :

$$6[(C^2AzS^2)Pt.C^2AzKS^2] + 8AzH^3 + 4H^2O^2$$
$$= 6[C^2AzS^2(AzH^3Pt)] + S^2K^2O^8 + 4C^2AzKS^2$$
$$+ 2C^2Az(AzH^4)S^2 + 5C^2AzHS^2 + C^2AzH.$$

Avec l'ammoniaque et le sulfocyanoplatinite on a :

$$C^2AzS^2Pt.C^2AzKS^2 + AzH^3 = C^2AzS^2(AzH^3Pt) + C^2AzKS^2.$$

Propriétés. — Aiguilles jaune-paille qui, au microscope, paraissent être des prismes rhomboïdaux. Ils sont peu solubles dans l'eau froide et plus solubles dans l'alcool. Ils fondent de 100 à 110 degrés ; à 180 degrés ils se décomposent en ammoniaque, et acide cyanhydrique au contact de l'air en gaz sulfureux et platine métallique.

Les acides faibles ne l'attaquent pas.

La solution à l'ébullition dégage de l'ammoniaque et dépose une matière insoluble jaune ; la potasse semble agir de même.

Le sulfocyanate de platosammonium et le sulfocyanoplatinite de diplatosammonium sont isomères.

Éthers sulfocyaniques.

GÉNÉRALITÉS SUR LES ÉTHERS SULFOCYANIQUES.

Les éthers sulfocyaniques ont pour formule atomique de constitution : RS.CAz, soit $R\text{-}S\text{-}C \equiv Az$.

Formation. — 1° Ils se forment en distillant du sulfocyanate de potasse ou un sulfocyanate alcalin et le sel d'un éther sulfurique acide ;

2° En faisant digérer du sulfocyanate de potasse, mieux le sulfocyanate d'argent, et un éther iodhydrique ou bromhydrique ;

3° Par action du chlorure de cyanogène sur un mercaptan plombique.

Propriétés. — Ces éthers sont odorants, bouillent sans décomposition, sont très peu ou point solubles dans l'eau. Leurs réactions ont été étudiées spécialement par Hofmann ; elles établissent leur constitution.

Leurs principales réactions sont les suivantes :

1° L'hydrogène, dégagé par du zinc et de l'acide chlorhydrique, les dédouble en mercaptan et acide cyanhydrique :

$$R.S^2C^2Az + H^2 = R.HS^2 + C^2AzH.$$

Si $R = C^{2n}H^{2n+1}$ on peut avoir $R.HS^2 = C^4H^4.H^2S^2$.

L'hydrogène, réagissant de nouveau sur l'acide cyanhydrique, le transforme en méthylamine. En même temps s'accomplit une autre réaction :

$$2\,R.S^2C^2Az + 8H^2 = R^2S^2 + 2\,AzH^3 + 2\,C^2H^4 + H^2S^2.$$

2° En chauffant en tube avec l'acide chlorhydrique on a :

$$R.S^2C^2Az + H^2O^2 = R.HS^2 + C^2AzHO^2.$$

3° L'acide sulfurique concentré agit énergiquement sur les éthers sulfocyaniques en donnant de l'ammoniaque, du gaz carbonique et de l'éther dithiosulfocarbonique ; soit, dans le cas du composé éthylique, $C^2O^2(S^2C^4H^5)^2$.

4° Ces éthers absorbent facilement à 100 degrés l'acide sulfhydrique et donnent des éthers dithiocarbaminiques :

$$R.S^2C^2Az + H^2S^2 = AzH^2.C^2S^2.S^2R.$$

5° Chauffés avec une solution alcoolique de sulfure de potassium, ces éthers donnent du sulfocyanate de potasse, puis de l'éther sulfhydrique ou disulfhydrique.

6° Le sodium les décompose comme il suit :

$$2\,RS^2C^2Az + 2\,Na = R^2S^2 + 2\,NaC^2Az.$$

7° Un milieu oxydant transforme le soufre et l'éther en dérivé sulfonique acide :

$$RS^2.C^2Az + 2\,O^2 + H^2O^2 = R.S^2O^6H + C^2AzH.$$

8° Ces éthers absorbent à zéro les éthers bromhydriques et iodhydriques et donnent des produits d'addition cristallisés, que l'eau débouble et transforme en leurs produits de formation (Henry).

ÉTHER MÉTHYLSULFOCYANIQUE.

Cet éther a été étudié par Cahours, Pierre et Thomsen (voy. Thomsen, *Thermo. Unters.*, t. IV, p. 196). Voy. *Encycl. chim.*, t. VII, Chim. organ., *Éthers*.

ÉTHER ÉTHYLSULFOCYANIQUE.

Cet éther a été étudié par Cahours, Meyer (*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXXI, p. 47); Buff (*Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. I, p. 206); Hofmann (*Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. I, p. 184); Löwig (*Poggendorff's Ann.*, t. LXVII, p. 101); Brüning (*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CIV, p. 198),

et Kremer (*Jahres. der Chem.*, 1858, p. 401). Voy. *Encycl. chim.*, t. VII, Chim. org., *Éthers.*

Il se combine aux acides dérivés des halogènes (Jeanjean, Glutz). Glutz a obtenu une combinaison avec l'acide bromhydrique $C^4H^5.S^2C^2Az.2HBr$ et avec l'acide iodhydrique $C^4H^5S^2C^2Az.HI$. Par réaction de l'iodure de phosphore en présence d'eau il a obtenu du mercaptan, du gaz carbonique, de l'ammoniaque, de l'éther dithiocarbonique $C^2O^2(S^2C^4H^5)^2$ et le composé $C^4H^5.HS^2.HI$ sur la formule duquel on peut élever des doutes.

SULFOCYANATE D'ÉTHYLE MONOCHLORÉ.

Éq... $C^2Az.C^4H^4Cl.S^2$.
At... $C^3H^4ClAzS = CH^2Cl.CH^2.SCAz$.

Ce dérivé de l'éther éthylique se forme en chauffant 100 parties de chlorobromure d'éthylène C^4H^4ClBr avec 66 parties de sulfocyanate de potasse et 250 parties d'alcool à 98 degrés (James). C'est une huile à odeur insupportable, plus lourde que l'eau et insoluble dans ce dissolvant, restant liquide à — 20 degrés, volatile à 202-203 degrés, et se décomposant à 210 degrés. L'acide azotique l'oxyde et donne de l'acide chloréthylène-sulfonique $C^4H^4Cl.HS^2O^6$.

Éther propylsulfocyanique (du propyl normal). — Cet éther est un liquide doué d'une odeur intolérable et bouillant à 163 degrés (Schmidt).

Éther isopropylsulfocyanique. — Corps bouillant à 149-151 degrés (Henry), à 152-153 degrés à la pression de 754 millimètres (Gerlich); de densité égale à 0,963 à 20 degrés (H.), à 0,989 à zéro, à 0,974 à 15 degrés (G.).

Éther isobutylsulfocyanique. — Il bout à 174-176 degrés.

Éther isoamylsulfocyanique. — Ce corps bout à 197 degrés (Meldock). Il donne un bibromhydrate (Henry).

Éther hexylsulfocyanique. — Éther obtenu par Cahours et Pelouze ; il bout à 215-220 degrés ; sa densité est égale à 0,922 à 12 degrés.

Éther hexylsulfocyanique (de l'hexyle secondaire). — Éther bouillant à 206-207°,5.

Éther octylique secondaire. — Le point d'ébullition est 142 degrés.

Éther allylsulfocyanique. — On l'obtient avec le mercaptan plombique et une solution éthérée de chlorure de cyanogène. On le prépare avec le sulfocyanate d'ammoniaque additionné d'alcool et de bromure d'allyle : on abandonne le mélange à une température voisine de zéro ; puis on précipite par l'eau.

Liquide bouillant à 161 degrés, de densité égale à 1,071 à zéro, à 1,056 à 15 degrés.

Éther α-chlorallylsulfocyanique.

Éq... $C^8H^4ClAzS^2$.
At... $C^4H^4ClAzS = AzCS.CH^2.CCl : CH^2$.

Cet éther a été obtenu par L. Henry (*Compt. rend.*, t. XCV, p. 849; *Bull. chim.*, t. XXXIX, p. 527) en partant de l'épidichlorhydrine, at. $CH^2 : CHCl.CH^2Cl$ (bouillant à 95 degrés). On fait réagir cette épidichlorhydrine et le sulfocyanate de potasse.

L'éther obtenu bout à 180-181 degrés.

Éther bromallylsulfocyanique.

Éq... $C^8H^4BrAzS^2 = C^2Az.C^6H^4Br.S^2$.
At... $C^4H^4BrAzS = C^3H^4Br.SCAz$.

Ce composé se prépare comme le corps précédent (Henry).
Point d'ébullition : vers 200 degrés.

Éther allyltrisulfocyanique, $C^6H^5(C^2AzS^2)^3$. — Cet éther a été obtenu par Henry en faisant réagir la tribromhydrine $C^6H^2(HBr)^3$ sur une solution alcoolique de sulfocyanate de potasse.

Petites aiguilles odorantes, fusibles à 126 degrés.

Chauffé fortement, il noircit.

Soluble à 13 degrés dans 400 parties d'alcool fort.

Éther propargylsulfocyanique. — Cet éther a également été préparé par L. Henry au moyen du bromure de propargyle et du sulfocyanate de potasse. C'est un liquide à odeur d'essence de moutarde, qui ne peut être distillé sans se décomposer totalement.

Les éthers ci-dessus indiqués résultent de la combinaison d'un carbure monovalent avec l'acide sulfocyanique, ou de la substitution d'un radical alcoolique monovalent à H dans l'acide sulfocyanique. Il en est autrement des éthers qu'on va décrire; le radical alcoolique étant bivalent, 2 molécules d'acide sulfocyanique se combinent au radical, éq. $C^{2n}H^{2n-2}$, at. C^nH^{2n-2}. On peut dire encore que le carbure, éq. $C^{2n}H^{2n}$, at. C^nH^{2n}, remplace H^2 dans deux molécules d'acide.

Sulfocyanate de méthylène, $C^2H^2(S^2C^2Az)^2$. — Ce corps se prépare en faisant réagir le formène biiodé et le sulfocyanate de potasse en solution alcoolique (Lermontow). Il est en longues aiguilles, en prismes ou en cristaux rhombiques plats, fusibles à 102 degrés, assez solubles dans l'eau bouillante, très solubles dans l'alcool et dans l'éther.

L'acide azotique l'oxyde et donne $C^2H^2(S^2HO^6)$.

SULFOCYANATE D'ÉTHYLÈNE, $C^4H^4(S^2C^2Az)^2$. — On fait réagir le chlorure d'éthylène et une solution alcoolique de sulfocyanate de potasse (Sonnenschein):

$$2(C^2AzKS^2) + C^4H^4Cl^2 = 2KCl + C^4H^4(C^2AzS^2)^2.$$

Il est préférable d'employer le bromure d'éthylène (Glutz). Tables rhombiques, fusibles à 90 degrés. Sa vapeur excite le larmoiement et fait éternuer. Ce corps est assez soluble dans l'eau bouillante. Quand on le fond, il se décompose, l'acide azotique l'oxyde et donne $C^4H^4(S^2HO^6)$.

La triéthylphosphine réagit comme l'indique l'équation suivante :

$$C^4H^4(C^2AzS^2)^2 + 4\,P(C^4H^5)^3 = 2\,P(C^4H^5)^3S^2 + C^4H^4[P(C^4H^5)^3]^2(C^2Az)^2.$$

(Hofmann.)

Les réducteurs, soit l'acide iodhydrique, soit l'étain et l'acide chlorhydrique, donnent le sel de l'éther éthylsulfine-sulfocyanique (Glutz) :

$$C^4H^4(S^2C^2Az)^2 + H^2 + HCl = C^6H^6AzS^4Cl + C^2AzH.$$

En formule atomique on aurait $C^3H^6AzS^2Cl$; et comme formule de constitution, Glutz admet en remplaçant Cl par R :

$$C^3H^6AzS^2.R = CAzS.CH^2.CH^2.SH^2R.$$

La base libre de ce sel n'existe pas. Quand on traite le chlorure ou l'iodure par l'oxyde d'argent, la solution prend une réaction acide.

Le *chlorure* $C^6H^6Az^2S^4Cl$ se forme également quand on chauffe du sulfocyanate d'éthylène avec de l'acide chlorhydrique. Le meilleur procédé consiste à chauffer le sulfocyanate d'éthylène avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique pendant une heure environ et, par le refroidissement, un sel double cristallise.

On obtient ce chlorure en houppes fines, au moyen de l'alcool.

Le *sel double* est en prismes fins, peu solubles.

L'*iodure* est en prismes très longs et brillants, facilement solubles dans l'eau et dans l'alcool, presque insolubles dans l'éther, fusibles au-dessus de 100 degrés en se décomposant.

Il se combine à l'ammoniaque en donnant de petites aiguilles cristallines qui, en présence des acides, perdent leur ammoniaque et redonnent l'iodure.

L'*azotate* est en cristaux plats renfermant une demi-molécule d'eau. Le *sulfocyanate* $C^6H^6AzS^4.S^2C^2Az$ est en lamelles fines, peu solubles.

Le sulfocyanate d'éthylène réagit vivement sur une solution concentrée de bisulfate de soude. Il se formerait deux acides, l'un $C^2AzH^7S^6O^{20}$, l'autre $C^8H^{14}S^{18}O^{24}$ (Glutz). Par le refroidissement le mélange abandonne un sel dont la formule est : $C^2H^4S^6AzO^{20}Na^3$, sel dérivé d'un acide $C^2H^7S^6AzO^{20}$. Le liquide dont ce sel s'est séparé dépose par addition d'alcool une nouvelle quantité du

même sel. Le liquide ayant été évaporé au bain-marie, on sépare par action de l'alcool étendu un sel cristallisable, $C^8H^{10}S^{18}O^{24}Na^4$, dérivé de l'acide $C^8H^{14}S^{18}O^{24}$.

Ces formules ne paraissent point avoir été établies d'une manière certaine.

Les composés salins dérivés de ces acides et dont l'étude a été faite sont les suivants :

Sels de l'acide $C^2H^4AzS^6O^{20}$. — *Sel de soude*, $C^2H^4Na^3AzS^6O^{20}$, ou $C^2H^2Na^3AzS^6O^{18} + H^2O^2$. — Sel cristallisé en aiguilles, très peu solubles dans l'eau froide, qui se décomposent à 140 degrés quand on les chauffe dans un milieu sec. L'ébullition prolongée d'une solution de ce sel donne du sulfate de soude.

Sel de baryte. — Ce sel est anhydre. C'est un précipité cristallisable, à peu près insoluble dans l'eau.

Sels de l'acide $C^8H^{14}S^{18}O^{24}$. — *Sel de soude*. — Comme on l'a vu, ce sel résulte du remplacement de 4 H par 4 Na. Il cristallise en houppes soyeuses et brillantes et commence à se décomposer à 90 degrés. Il ne précipite ni par les sels de plomb, ni par les sels de cuivre, ni par ceux de baryte. L'argent le précipite en blanc; le précipité est floconneux (Glutz, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLIII, p. 321).

On a attribué à ce sel une autre formule. En considérant l'acide comme bibasique, il devient $C^4H^6S^8O^{12}$, et le sel de soude est $C^4H^4Na^2S^8O^{12}$.

Sa formation s'explique alors comme il suit :

$$C^4H^4(^2AzS^2)^2 + 2S^2HNaO^6 = C^4H^4(S^2.S^2NaO^6)^2 + 2C^2AzH.$$
$$C^4H^4(S^2.S^2NaO^6)^2 = C^4H^4Na^2S^8O^{12}.$$

Éthers isosulfocyaniques.

Syn. — *Sulfocarbimides substitués, Sénévols, Sulfocarbonylamines.*

GÉNÉRALITÉS SUR CES ÉTHERS

Les éthers isosulfocyaniques sont parfois désignés sous le nom d'essences de moutarde ou de *sénévols*, du mot *senföle*. La qualification de sulfocarbimide est celle qu'il convient de préférer.

Les éthers isosulfocyaniques se différencient des éthers sulfocyaniques par le caractère général suivant :

Quand un éther par décomposition donne de l'acide sulfocyanique et un alcool, cet éther est un éther sulfocyanique vrai. Il peut donner, ce qui revient au même, un alcool sulfuré ou mercaptan et de l'acide cyanique.

Quand un éther par décomposition donne une amine du groupement alcoolique qu'il renferme, de l'hydrogène sulfuré et de l'acide carbonique, cet éther est un éther isosulfocyanique ou sulfocarbimide substitué.

De même que l'on a représenté les cyanates par deux formules, de même deux formules sont attribuables aux éthers sulfocyaniques. Les éthers vrais sont éq. $C^2AzS^2.R$, ou at. $Az{\equiv}C{-}S{-}R$. Les éthers isosulfocyaniques sont éq. $RAz.C^2S^2$, at. $R{-}Az{=}C{=}S$. Ces composés sont intéressants par la multiplicité de leurs réactions et par leur présence dans un certain nombre de plantes. Pour la plupart, ils constituent des essences piquantes, telles que les essences de moutarde, de cochléaria, etc... ; de là la désignation de senföle, essences de moutarde, employée par Hofmann.

Ce qui vient d'être dit conduit à admettre deux acides sulfocyaniques. Mais l'acide $HAzC^2S^2$, duquel dérivent les éthers isosulfocyaniques, n'est point connu.

Formation. — Les sulfocarbonylamines se forment : 1° en faisant réagir le chlorosulfure de carbone $C^2S^2Cl^2$ sur une amine primaire (Rathke);

2° En traitant, ce qui est préférable, par l'eau à température élevée des sels métalliques des acides thiosulfocarbamiques substitués :

$$2\left(C^2S^2\left\{\begin{array}{l}AzH.C^4H^5\\S^2.Ag\end{array}\right.\right) = 2[C^2S^2(AzC^4H^5)] + 2AgS + 2HS\,;$$

3° En distillant avec de l'anhydride phosphorique les sulfocarbamides disubstitués :

$$C^2S^2\left\{\begin{array}{l}AzH.C^{12}H^5\\AzH\ C^{12}H^5\end{array}\right. = C^2S^2(AzC^{12}H^5) + C^{12}H^5.H^2Az.$$

Propriétés. — 1° Action de l'hydrogène.

L'hydrogène naissant donne :

$$R.AzC^2S^2 + 2H^2 = R.AzH^2 + C^2H^2S^2.$$

Il convient de remarquer qu'avec l'hydrogène naissant les produits de la réaction sont complexes; il se dégage de l'hydrogène sulfuré, mais pas trace de gaz carbonique; le liquide s'emplit de fines aiguilles sublimables et distillables avec la vapeur d'eau. Ce corps est du trisulfométhylène : 3 $(C^2H^2S^2)$; la solution, traitée par un excès de potasse, fournit de l'éthylamine et de l'éthylméthylamine, caractérisées par leurs chloroplatinates.

2° Action de l'eau à 200 degrés.

Les carbonylamines se dédoublent en hydrogène sulfuré, acide carbonique et amine primaire.

La présence d'acide chlorhydrique favorise la réaction.

3° Quand on chauffe en tube à 100 degrés avec de l'acide chlorhydrique concentré, on a :

$$R.AzC^2S^2 + 2H^2O^2 = R.AzH^2 + C^2O^2S^2 + H^2O^2.$$
$$R.AzH^2 + C^2O^2S^2 + H^2O^2 = R.AzH^2 + C^2O^4 + H^2S^2.$$

4° Dans un milieu oxydant, on a la réaction suivante :

$$R.AzC^2S^2 + 2O^4 + 2H^2O^2 = S^2H^2O^8 + C^2O^4 + \underbrace{R.AzH^2}_{\text{Amine primaire}}.$$

5° De l'acide sulfurique concentré exerce une action énergique.

On a :

$$R.AzC^2S^2 + H^2O^2 = R.AzH^2 + C^2O^2S^2.$$

Il y a d'abord dissolution, puis abondant dégagement d'oxysulfure de carbone.

6° Les éthers isosulfocyaniques se combinent directement avec les alcools, quand on chauffe le mélange en tube scellé à 110 degrés (Hofmann). Le produit de la réaction est un éther thiocarbamique :

$$C^4H^5AzC^2S^2 + C^4H^6O^2 = Az(C^4H^5)H.C^2S^2.O^2C^4H^5.$$

7° Avec le mercaptan, on a :

$$C^2H^3AzC^2S^2 + C^2H^4S^2 = \underbrace{Az(C^2H^3)H.C^2S^2.OC^2H^3}_{\text{Ether carbamique sulfuré}}.$$

8° L'acide sulfhydrique ne s'y combine pas.

9° On ne constate pas d'action avec les sulfures alcalins, tandis que les éthers sulfocyaniques vrais donnent un sulfocyanate et un sulfure forménique.

10° Avec les disulfites alcalins, on a :

$$R.AzC^2S^2 + S^2HKO^6 = AzRH.C^2S^2.S^2O^6K.$$

11° La combinaison est facile avec l'ammoniaque et les bases alcooliques. La triéthylphosphine donne des urées substituées :

$$R.AzC^2S^2 + AzH^3 = AzRH.C^2S^2.AzH^2.$$
$$R.AzC^2S^2 + AzRH^2 = C^2S^2(Az.R.H)^2.$$

ÉTHER MÉTHYLISOSULFOCYANIQUE.

Éq... $C^4AzH^3S^2 = C^2Az.C^2H^3.S^2.$
At... $C^2AzH^3S = CH^3.AzCS.$

SYN. — *Essence de moutarde méthylique, Sénévol méthylique.*

Cet éther se présente sous la forme de cristaux incolores, fusibles à 34 degrés et se solidifiant à 26 degrés; ce corps bout à 119 degrés. La densité de vapeur est 2,42 (calc. 2,53) (Hofmann).

ÉTHER ÉTHYLSULFOCYANIQUE.

Éq... $C^6AzH^5S^2 = C^2Az.C^4H^5.S^2$.
At... $C^3AzH^5S = C^2H^5.Az.CS$.

SYN. — *Essence de moutarde éthylique, Sénévol éthylique, Isosulfocyanate d'éthyle.*

Préparation. — Le procédé le plus avantageux pour le préparer consiste à décomposer l'éthylthiosulfocarbamate d'éthylamine par le chlorure mercurique.

Propriétés. — C'est un liquide bouillant à 134 degrés (Hofmann), à 133°,2 (Ruff), très odorant et dont l'odeur excite le larmoiement. Il exerce sur la peau une action caustique et douloureuse (Hofmann).

La densité à zéro =1,0192, à 22 degrés =0,9072 et à 133°,2=0,8763 (Ruff).

Chauffé au bain-marie avec deux molécules d'aldéhyde ammoniaque, il fournit un corps cristallisé en belles aiguilles, fusibles à 118-119 degrés. La ormule de ces cristaux est $C^{28}H^{34}Az^5S^4O^4$.

En atomes, on représente ce composé comme il suit :

$$\text{At...}\ C^{14}H^{34}Az^5S^2O^2 = \left\{ \begin{array}{l} CS\begin{cases} Az(C^2H^5) - CH.OH.CH^3 \\ AzH - CH.CH^3 \end{cases} \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\ AzH \\ \qquad\qquad\quad | \\ CS\begin{cases} AzH - CH.CH^3 \\ Az(C^2H^5).CH.OH.CH^3. \end{cases} \end{array} \right.$$

Ce corps est soluble dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther, le chloroforme; l'eau roide en dissout très peu (Schiff).

La solution alcoolique saturée de gaz chlorhydrique dépose bientôt des cristaux fusibles à 102 degrés. D'après Pinner, ces cristaux sont de la thiourétane :

$$\text{At...}\ CO\begin{cases} AzH^2 \\ S.C^2H^5. \end{cases}$$

OXYDE D'ÉTHER ÉTHYLISOSULFOCYANIQUE.

Éq... $C^{12}H^{10}Az^2S^4O^2$.

$$\text{At...}\ C^6H^{10}Az^2S^2O = O\begin{cases} CS(C^2H^5)Az \\ CS(C^2H^5)Az. \end{cases}$$

SYN. — *Oxyde d'essence de moutarde éthylique.*

La formule atomique de constitution donnée à ce corps n'est point indubitablement établie.

Formation. — Quand on dissout dans de l'alcool absolu de l'essence de moutarde éthylique et qu'on fait absorber du chlore, il se sépare bientôt une

poudre qui semble être $C^{12}H^{10}Az^2S^4O^2$. Traitée par la soude, elle abandonne le chlore et laisse $C^{12}H^{10}Az^2S^4O^2$ (Sell).

Propriétés. — Ce composé est cristallisable; sa solution au centième dans l'alcool abandonne des prismes ou des tables à six pans, fusibles à 42 degrés. Il est à peu près insoluble dans l'eau, et moins soluble dans l'éther que dans l'alcool.

Combinaison d'éther éthylisosulfocyanique et d'aldéhyde ammoniaque. —Cette combinaison indiquée déjà, et dont la formation est représentée par la formule :

$$2(C^4H^5.AzC^2S^2) + 4C^4H^4O^2.AzH^3 = C^{28}H^{31}Az^5S^4O^4 + AzH^3 + H^2O^2,$$

se décompose sous l'influence des alcalis, ou des acides étendus, en aldéhyde, ammoniaque et méthylamine.

BUTYLSULFOCARBIMIDES.

Hofmann en a préparé trois, correspondant aux trois alcools butyliques.

ISOCULFOCYANATE DE BUTYLE NORMAL.

$$\text{Éq...}\ C^{10}H^9AzS^2 = C^2Az.C^8H^9.S^2.$$
$$\text{At...}\ C^5H^9AzS = C^4H^9.Az.CS.$$

Éther préparé avec l'alcool butylique normal. C'est un liquide incolore, bouillant à 167 degrés, s'unissant à l'ammoniaque pour donner une butylsulfurée fusible à 78 degrés (Hofmann).

ISOSULFOCYANATE D'ISOBUTYLE.

$$\text{At...}\ C^4H^9.AzCS = \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>CH.CH^2.AzSC.$$

Cet éther correspond à l'alcool butylique de fermentation. Liquide bouillant à 162 degrés, dont la densité à 14 degrés égale 0,9638. Par combinaison avec l'ammoniaque, il donne une sulfo-urée, fusible à 93°,5 (Reimer).

ISOSULFOCYANATE DE BUTYLE SECONDAIRE.

$$\text{At...}\ C^2H^5.CH^3.CH.Az.CS = \begin{matrix}CH^2.CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>CH.Az : CS.$$

C'est le principe de l'essence de *Cochlearia officinalis*.

Il se prépare au moyen de la butylamine de l'alcool butylique secondaire de M. de Luynes (Hofmann).

C'est un liquide bouillant à 159°,5, dont le poids spécifique à 12° = 0,944. La sulfourée, qui prend naissance par fixation de l'ammoniaque sur cet éther, fond à 133-134 degrés.

ISOSULFOCYANATE DE BUTYLE TERTIAIRE.

Éq... $C^{10}H^9AzS^2 = C^2Az(C^2H^3)^3S^2$.
At... $C^5H^9AzS = (CH^3)^3Az.CS$.

Ce composé se prépare au moyen de la triméthylcarbinamide $(C^2H^3)^3C^2AzH^2$.
Par le refroidissement, il se solidifie et cristallise alors en grande lames fusibles à 10°,5; il se volatilise à 140 degrés, sous une pression de 770mm,3.
La densité à 15 degrés égale 0,9187 et à 34 degrés est égale à 0,9003. Il possède une forte odeur aromatique (Rudnew).

ISOSULFOCYANATE D'AMYLE.

Éq... $C^2Az.C^{10}H^{11}.S^2$.
At... $C^5H^{11}.Az.CS$.

Il correspond à l'alcool amylique de fermentation. Liquide volatil à 182 degrés, à 183-184 degrés (Hofmann), dont la densité à zéro est égale à 0,9575, à 17 degrés à 0,9419 et à 182 degrés à 0,7875 (Buff).

ISOSULFOCYANATE D'AMYLE TERTIAIRE.

Éq... $C^{12}H^{11}AzS^2 = C^2Az.C^{10}H^{11}.S^2$.
At... $C^6H^{11}AzS = (CH^3)^2.C.(C^2H^5)Az.CS$.

L'amylamine tertiaire, ou éthyldiméthylcarbinamine, se combine facilement au sulfure de carbone en donnant un thiosulfocarbamate :

$$C^2S^2.AzH.S^2AzH^3[C^2(C^4H^5)(C^2H^3)^2]^2,$$

que le chlorure mercurique décompose en donnant de l'isosulfocyanate d'amyle.
Cet éther est liquide, bouillant à 166 degrés, sous une pression de 770 millimètres, et doué d'une odeur aromatique (Rudnew).

ISOSULFOCYANATE D'HEXYLE SECONDAIRE.

Éq... $C^{14}H^{13}AzS^2 = C^2Az.C^{12}H^{13}.S^2$.
At... $C^7H^{13}AzS = C^6H^{13}.Az.CS$.

On obtient ce corps en partant de l'iodure d'hexyle secondaire obtenu au moyen de la mannite (Uppenkamp). C'est un liquide bouillant à 197-198 degrés et dont le poids spécifique est 0,9235.

ISOSULFOCYANATE D'OCTYLE SECONDAIRE.

Éq... $C^{18}H^{17}AzS^2 = C^2Az.C^{16}H^{17}.S^2$.
At... $C^9H^{17}AzS = C^8H^{17}.Az.CS$.

On l'obtient avec l'iodure d'octyle secondaire, provenant de l'huile de ricin. C'est un liquide, bouillant à 234 degrés (Jahn). Son odeur rappelle celle de l'essence de moutarde, mais elle est beaucoup plus faible.

ISOSULFOCYANATE D'ALLYLE.

Éq... $C^8H^5AzS^2 = C^2Az.C^6H^5.S^2$.
At... $C^4H^5AzS = C^3H^5.Az.CS$.

Syn. — *Allylsulfocarbimide, Essence de moutarde allylique, Éther allylcyanique sulfuré.*

Origine. — Cet éther existe dans la graine de moutarde noire.

Il n'y est point tout formé. La graine renferme du myronate de potasse, $C^{20}H^{18}AzKS^4O^{20}$, et un ferment, la myrosine. Lorsque par la trituration en présence de l'eau ces deux substances se trouvent en contact, il se forme du glucose, de l'essence de moutarde et du sulfate acide de potasse (Bussy, Will et Körner) :

$$\underbrace{C^{20}H^{18}AzKS^4O^{20}}_{\text{Myronate de potasse.}} = C^{12}H^{12}O^{12} + C^2Az.C^6H^5.S^2 + S^2HKO^8 .$$

D'autres crucifères fournissent également de l'essence de moutarde, en même temps que de l'essence d'ail.

Préparation. — 1° Pour préparer cet éther avec la graine de moutarde, on exprime autant que possible l'huile grasse que renferment les graines de moutarde noire (*Sinapis nigra*), puis on la fait digérer avec de l'eau et l'on distille. La réaction indiquée plus haut se produit, et pendant la distillation l'essence de moutarde passe avec la vapeur d'eau.

Dans cette préparation, comme la moutarde noire contient peu de myrosine, on a avantage à ajouter une certaine quantité de moutarde blanche. On doit distiller tant qu'il passe avec l'eau des parties huileuses.

2° Synthétiquement, on prépare cette essence en faisant réagir l'éther allyliodhydrique sur le sulfocyanate de potasse en solution alcoolique :

$$C^6H^5I + C^2AzKS^2 = KI + C^2Az.C^6H^5.S^2.$$

Ce procédé de préparation distingue ce composé des composés semblables, car on distille le produit de la réaction et le sulfocyanate d'allyle isomérique se transforme dans cette opération en essence de moutarde.

3° On traite le bromure d'allyle par le sulfocyanate de potasse (Dusart, *Ann. de chim. et de phys.* [3], t. XLV, p. 339).

4° On fait réagir à froid l'iodure d'allyle et le sulfocyanate d'argent (Berthelot et de Luca).

Dans la préparation effectuée avec la graine de moutarde noire, on constate, la moutarde étant traitée par trois à six parties d'eau, et la distillation étant faite au bout de vingt-quatre heures, que 100 parties de graines donnent environ 0,70 partie d'essence.

Finalement, l'essence desséchée est distillée à 148 degrés.

Propriétés. — Liquide incolore, doué d'une odeur piquante et irritante qui provoque le larmoiement, bouillant à 150°,7.

Sa densité est égale à 1,0282 à zéro et à 1,0173 à 10°,1 (Kopp). Il est très peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Cette essence mise au contact de la peau provoque des ampoules. Exposée à la lumière, elle se colore peu à peu en jaune brun et dépose une matière d'un jaune orangé semblable à du persulfocyanogène.

Chauffée en tube avec du sulfure de potassium, elle donne du sulfocyanate de potassium et de l'essence d'ail (Wertheim).

Avec l'ammoniaque, elle fournit une urée allylsulfurée ou thiosinamine, très bien cristallisée (Dumas et Pelouze) :

$$C^2Az.C^6H^5.S^2 + AzH^3 = \underbrace{C^6H^3Az^2S^2}_{\text{Thiosinamine}}.$$

Elle donne avec le zinc et l'acide chlorhydrique de l'allylamine, de l'hydrogène sulfuré et du gaz carbonique (Œser).

Elle se combine directement avec les acides bromhydrique et iodhydrique gazeux, mais non avec le gaz chlorhydrique (Henry).

Elle se combine avec les amines, les alcools, les sulfhydrates de sulfures et les bisulfites.

Pour unir l'essence de moutarde à un bisulfite, soit le bisulfite de potasse, on chauffe l'essence et le bisulfite en quantités équivalentes et en solution concentrée dans des appareils à reflux. Le produit obtenu peut être qualifié *allylsénévolsulfonate de potasse :*

$$\text{Éq...}\ C^8H^6KAzS^4O^6,$$
$$\text{At...}\ C^4H^6KAzS^2O^3 = CS\left\langle\begin{matrix}AzH.C^3H^5\\ SO^3K,\end{matrix}\right.$$

l'*acide allylsénévolsulfonique* étant en atomes : $C^4H^7AzS^2O^3$.

Ce corps cristallise en lamelles nacrées solubles dans l'alcool, et précipite en blanc les sels de plomb et d'argent. Les précipités noircissent rapidement.

On obtient avec le bisulfite de soude un composé semblable mais cristallisant mal (Böhler).

Le chlore agissant lentement sur l'essence de moutarde donne des cristaux soyeux, très volatils, insolubles dans l'eau et dans l'éther, très solubles dans l'alcool.

Un excès de chlore détruit ce composé et la potasse se résinifie.

Le brome résinifie l'essence de moutarde. L'iode s'y dissout en la colorant en rouge brun.

L'acide azotique, de concentration moyenne, donne une matière résineuse (*résine nitrosinapylique*); par action plus marquée, cette résine est détruite et forme des acides sulfurique, oxalique et nitrosinapylique. Ce dernier acide a la consistance de la cire, est très fusible, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Il donne avec la *baryte* un sel amorphe, brillant, soluble dans l'alcool et dans l'éther; avec l'acétate de plomb, l'azotate d'argent et l'azotate mercureux il donne un précipité jaune.

L'hydrate d'oxyde de plomb la transforme en sinapoline, carbonate et sulfure de plomb; la potasse et la baryte agissent de même.

Quand à de la potasse en solution alcoolique on ajoute peu à peu l'essence de moutarde, la réaction est vive; un peu d'ammoniaque se dégage, la liqueur se colore en rouge brun, prend une odeur alliacée, puis laisse déposer du carbonate de potasse. Par addition d'eau il se sépare une huile, qui est de l'*allyl-sulfocarbonate d'allyle :*

$$\left.\begin{matrix} AzHC^6H^5.(C^2O^2)'' \\ C^6H^5 \end{matrix}\right\} S^2.$$

En dissolution reste de l'allyl-sulfocarbamate de potasse.

Le sel d'allyle est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, d'une densité égale à 1,036 à 14 degrés, et bout à 115-118 degrés avec décomposition partielle. L'eau bouillante en dégage un alcali volatil.

Le mercure et le cuivre enlèvent à l'essence de moutarde une partie de son soufre. Le cuivre et l'argent entre 100 et 140 degrés semblent donner de l'isocyanate d'allyle (Bulk).

Action de l'aldéhyde. — Quand on chauffe au bain d'eau une molécule d'essence de moutarde et deux molécules d'aldéhyde-ammoniaque en solution alcoolique, on obtient après refroidissement des aiguilles cristallines blanches (R. Schiff) :

$$4C^4H^4O^2.AzH^3 + 2(C^2Az.C^6H^5.S^2) = C^{32}H^{34}Az^5S^4O^4 + AzH^3 + 3H^2O^2.$$

Cette combinaison cristallise en aiguilles fusibles à 107-108 degrés, peu solubles dans l'eau froide, facilement solubles dans l'eau bouillante, le chloroforme et l'alcool. Avec le gaz chlorhydrique, ce composé donne un produit d'addition instable.

A chaud, les acides le décomposent aussi bien que les alcalis; il se forme de l'ammoniaque, de l'allylamine et de l'aldéhyde. L'eau chaude elle-même le dédouble.

Le gaz chlorhydrique détermine dans la solution chloroformique un précipité blanc, cristallisé, instable, qui paraît être un chlorhydrate (R. Schiff).

La constitution des cristaux, éq. $C^{32}H^{31}Az^{5}S^{4}O^{4}$, paraît être, d'après R. Schiff :

$$\text{At...}\left\{\begin{array}{l} CS\begin{array}{l}\diagup Az(C^3H^5) - CH.OH - CH^3 \\ \diagdown AzH - CH - CH^3 \end{array} \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad AzH \\ \qquad\qquad\quad | \\ CS\begin{array}{l}\diagup AzH - CH - CH^3 \\ \diagdown Az(C^3H^5) - CH.OH - CH^3. \end{array}\end{array}\right.$$

Action du furfuramide. — Quand on chauffe à 100 degrés un mélange d'alcool, de furfuramide et d'essence de moutarde à équivalents égaux, on obtient le composé $C^{30}H^{12}Az^{2}O^{6},C^{6}H^{5}AzC^{2}S^{2}$. Ce corps cristallise en aiguilles fusibles à 118 degrés, qui se décomposent à 132-135 degrés.

Corps insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther et un peu plus facilement soluble dans l'alcool (R. Schiff).

De l'essence de moutarde rapprochons le composé $Ag^{2}S^{2}O^{8}C^{2}Az.C^{6}H^{5}S^{2}$, qui dérive de l'acide myronique. Il précipite par addition d'azotate d'argent à une solution de myronate de potasse (Will, Körner) :

$$C^{20}H^{18}KAzS^{4}O^{20} + 2AzAgO^{6} = Ag^{2}S^{2}O^{8}.C^{2}Az.C^{6}H^{5}S^{2} + C^{12}H^{12}O^{12} + AzHO^{6} + AzKO^{6}.$$

Ce corps est un précipité blanc, caséeux, insoluble dans l'eau, noircissant à la lumière. Par action de l'eau bouillante, il donne du sulfure d'argent, du sulfate d'argent, du sulfocyanate d'allyle et peut-être de l'allylcyanide.

L'acide chlorhydrique en précipite l'argent.

Le mercure précipite l'argent, et vraisemblablement un composé mercuriel analogue se forme.

L'acide sulfhydrique agit comme il suit :

$$Ag^{2}S^{2}O^{8}.C^{2}Az.C^{6}H^{5}.S^{2} + H^{2}S^{2} = \underbrace{C^{6}H^{5}.C^{2}Az}_{\text{Allylcyanide.}} + Ag^{2}S^{2} + S^{2}H^{2}O^{8} + S^{2}.$$

ÉTHER CROTONYLSULFOCYANIQUE.

Éq... $C^{10}H^{7}AzS^{2} = C^{2}Az.C^{8}H^{7}.S^{2}$.
At... $C^{5}H^{7}AzS = C^{4}H^{7}Az.CS$.

Formation et préparation. — On obtient cet éther au moyen de la crotonylamine. Cette crotonylamine doit être obtenue par action à 100 degrés de l'ammoniaque alcoolique sur le bromure d'isobutylène (Hofmann).

Quand on traite par l'ammoniaque à 100 degrés, le bromure de butylène bouillant à 140-149 degrés, la réaction est terminée au bout de quelques heures, et la solution séparée du bromure d'ammonium formé contient un corps bromé

très volatil, inattaquable par l'ammoniaque, même à 200 degrés, ainsi que des éthers ammoniacaux bouillant entre 80 et 100 degrés. Parmi ces bases existe une petite quantité de crotonylamine, qui peut être transformée en crotonylsulfocarbimide par le sulfure de carbone et le chlorure mercurique.

Propriétés. — Le crotonylsulfocarbimide est un liquide incolore, bouillant à 179 degrés, ou vers 179 degrés, ayant une odeur analogue à celle de l'essence de moutarde et que l'ammoniaque convertit en une crotonysulfo-urée fusible à 85 degrés (Hofmann, *Bull. chim.*, t. XXII, p. 336).

ÉTHER ANGELYLSULFOCYANIQUE.

Éq... $C^{12}H^9AzS^2 = C^2Az.C^{10}H^9.S^2$.
At... $C^6H^9AzS = C^5H^4.Az.CS$.

Ce corps, de même que le précédent, a été obtenu par Hofmann ; on part du bromure d'amylène (de l'alcool de fermentation) qu'on traite par l'ammoniaque alcoolique. La partie la plus volatile de ce produit complexe contient de l'angelamine ; on la traite par le sulfure de carbone, puis par le chlorure mercurique.

C'est un liquide bouillant à 190 degrés et présentant, mais faiblement, l'odeur d'essence de moutarde.

ÉTHER ŒNANTHYLÉNOSULFOCYANIQUE.

Éq... $C^{18}H^{14}Az^2S^4 = (C^2Az)^2C^{14}H^{14}(S^2)^2$.
At... $C^9H^{14}Az^2S^2 = (C^7H^{14})'' \begin{cases} Az.CS \\ Az.CS. \end{cases}$

Syn. — *Œnanthylène sénévol.*

On chauffe une solution alcoolique d'œnanthodithiuréide obtenu au moyen de l'œnanthol et du sulfure de carbone, avec un excès d'acide chlorhydrique (Schiff) :

$$(AzH^2.C^2S^2.AzH)^2C^{14}H^{14} + 2HCl = (C^2Az)^2C^{14}H^{14}(S^2)^2 + 2AzH^4Cl.$$

On fait aussi réagir l'acide chlorhydrique concentré sur un mélange d'œnanthol, de sulfourée et d'alcool.

Composé huileux, épais, doué d'une odeur extrêmement désagréable. Il se combine à l'ammoniaque pour donner de l'œnanthodithiuréide.

β-HEXYLOSULFOCARBIMIDE.

Éq... $C^{14}H^{13}AzS^2$.
At... $C^7H^{13}AzS = CSAz.C^6H^{13}$.

Il correspond à l'iodure de β-hexyle préparé par la mannite.

C'est un liquide incolore, bouillant à 199-200 degrés, et possédant une densité de 0,9253. L'odeur est celle de l'essence de moutarde (J. Uppenkamp, *Ber. der. deut. chem. Gesell.*, t. VIII, p. 54; *Bull. chim.*, t. XXIV, p. 135).

Dérivés formés avec un radical d'acide.

On connaît le dérivé acétylé.

DÉRIVÉ ACÉTYLÉ.

Éq... $C^6H^3AzS^2O^2$.
At... $C^3H^3AzSO = CSAz.C^2H^3O$.

SYN. — *Acétylsulfocarbimide.*

Le chlorure acétique, à une douce chaleur, donne avec les sulfocyanates non un sulfocyanate, mais un isosulfocyanate, l'isosulfocyanate d'acétyle ou acétylsulfocarbimide. On isole cet éther des produits de réaction en distillant.

C'est un liquide incolore, se colorant en rouge à l'air, bouillant à 131-132 degrés. La densité à 16 degrés est égale à 1,151. Corps à saveur brûlante, à odeur piquante et excitant le larmoiement.

Il se dissout dans l'alcool et l'éther.

A 100 degrés l'eau donne :

$$C^2S^2Az.C^4H^3O^2 + H^2O^2 = C^2AzHS^2 + C^4H^4O^4,$$
$$\text{et } C^2S^2Az.C^4H^3O^2 + H^2O^2 = C^2O^2S^2 + \underbrace{C^4H^3O^2.H^2Az}_{\text{Acétamide}}.$$

Avec l'ammoniaque on a :

$$C^2S^2Az.C^4H^3O^2 + AzH^3 = C^2H^3.C^4H^5O^2.Az^2S^2.$$

ACIDE DISULFOCYANIQUE.

Éq... $(C^2AzHS^2)^2$.
At... $(CAzSH)^2$.

Formation. — On traite de l'acide persulfocyanique par la potasse (Fleischer) :

$$C^4Az^2H^2S^6 + 2KHO^2 = (C^2HKS^2)^2 + S^2 + 2H^2O^2.$$

Préparation. — On mélange 50 grammes d'acide persulfocyanique avec une solution aqueuse concentrée et froide de potasse, contenant trente-huit parties d'hydrate de potasse, on agite et on filtre. On ajoute de l'alcool absolu, en quantité telle que le mélange se sépare en deux couches. La couche inférieure est séparée et l'on évapore dans le vide en présence d'acide sulfurique. Du sel de potasse ainsi obtenu, on sépare l'acide au moyen de l'acide sulfurique.

Si l'on opère sans précaution et que le liquide s'échauffe, il se forme beaucoup de sulfocyanate de potasse.

Propriétés. — Masse jaune blanchâtre.

Fleischer avait cru primitivement que le sel obtenu était simplement un isomère du sulfocyanate de potasse, c'est-à-dire ne renfermait dans sa molécule qu'un seul atome de carbone; mais il constata plus tard que la formule du sel de potassium, et par conséquent la formule de l'acide, devaient forcément être doublées.

Le sel de potassium de Fleischer ne peut en effet dériver du sulfocarbimide, car traité par un bromure alcoolique, soit par le bromure d'éthyle, il ne donne point d'éthylsulfocarbimide, mais un liquide épais qui est forcément un polymère. Fleischer admit donc que son sel de potassium était le sel d'un acide renfermant deux atomes de carbone et le nomma *dithiocyanate potassique*. Nous le nommons disulfocyanate potassique.

L'acide disulfocyanique est une masse jaune, molle, emplastique, très peu soluble dans l'eau froide, assez facilement soluble dans l'eau bouillante, dont il se sépare par refroidissement en petites boules.

Il se dissout bien dans l'alcool et dans les alcalis.

Les solutions aqueuses ou alcooliques de cet acide ne donnent à froid, en présence des acides, aucune des réactions de l'acide sulfocyanique; mais elles les donnent à chaud immédiatement.

Le sel ammoniacal de cet acide paraît ne point exister. On a en effet tenté de le préparer en évaporant dans le vide sulfurique une solution ammoniacale de cet acide; mais cette solution abandonne son ammoniaque à l'acide sulfurique et laisse seulement de l'acide libre. Cependant quand à une solution de disulfocyanate de potasse on ajoute du chlorure d'ammonium et qu'on évapore, il se sépare du chlorure de potassium et, dans la solution, reste du disulfocyanate d'ammoniaque.

Cet acide est bibasique.

Sels de l'acide disulfocyanique.

Sel ammoniacal. — Sel peu stable. Il existe en solution; mais, par évaporation, sa solution aqueuse perd la totalité de l'ammoniaque; cependant si on le prépare, non par addition de l'ammoniaque à l'acide, mais par double décomposition avec le sel de potasse et le chlorure d'ammonium, l'évaporation lente de cette liqueur laisse du chlorure de potassium et du disulfocyanate d'ammoniaque.

Sel de potasse, $(C^2AzKS^2)^2 + H^2O^2$.

Préparation. — 1° On prépare ce sel en ajoutant à une partie d'acide persulfocyanique, en solution dans l'alcool, six parties de potasse du commerce. Le liquide s'échauffe, se colore et laisse déposer une masse grenue jaunâtre qu'on lave à l'alcool absolu. Quand l'alcool de lavage passe incolore, on sèche le disulfocyanate dans le vide.

2° Le procédé suivant convient mieux pour obtenir de grandes quantités de ce sel : A cinquante parties d'acide persulfocyanique on ajoute peu à peu, et en agitant bien, trente-huit parties de potasse en solution aqueuse concentrée. Il se forme une bouillie liquide qu'on jette sur un filtre afin d'arrêter le soufre. Dans la liqueur filtrée, on ajoute une assez grande quantité d'alcool absolu et l'on agite fortement. On attend un certain temps et deux couches se forment : la couche supérieure contient l'alcool, l'excès de potasse et du sulfocyanate de potasse; la couche inférieure renferme le disulfocyanate qui cristallise par évaporation dans le vide; mais le sel ainsi préparé contient un peu de carbonate de potasse et est difficile à purifier.

Propriétés. — Prismes orthorhombiques, jaunes, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool et présentant une réaction alcaline.

Formes des cristaux : m, p, e^1, $e^{1/2}$, cristaux quelquefois maclés, le plan d'assemblage est parallèle à g^1, l'axe de rotation normal à g^1. Il perd son eau à 140 degrés, mais en perd une partie dans le vide sulfurique. A 170 degrés on a :

$$\underbrace{C^4Az^2K^2S^4}_{\text{Disulfocyanate.}} = \underbrace{2\,C^2AzKS^2}_{\text{Sulfocyanate.}}$$

Ce changement moléculaire se produit à la longue dans la solution de disulfocyanate, et plus rapidement par l'action de la chaleur sur cette solution.

Le chlorure de fer donne dans la solution du sel de potasse un précipité rouge brun foncé qui, par action d'une plus grande quantité de chlorure de fer, se colore en rouge rose faible en même temps qu'apparaît un précipité jaune. Cette réaction des disulfocyanates est caractéristique.

Le sel de potasse ne donne avec le sulfate de zinc qu'un faible précipité; la liqueur évaporée laisse du sulfocyanate et du sulfure de zinc. Avec le chlorure mercurique il donne un précipité blanc et avec le sulfate d'étain un précipité jaune.

Sel de baryte, $C^4Az^2Ba^2S^4 + 2H^2O^2$. — Sel cristallisé en rhombes et préparé par double décomposition entre le sel de potasse et le chlorure de baryum. On filtre pour séparer un peu de carbonate de baryte et l'on évapore dans le vide; les cristaux se forment en se groupant concentriquement.

Formes : m, p, a^1, e^1.

Ce sel est très soluble dans l'eau.

Sel de plomb, $C^4Az^2Pb^2S^4$. — A une solution d'un sel de plomb employée en excès, on ajoute une solution de disulfocyanate potassique. On maintient à

une douce chaleur pendant quelques heures et on lave à l'eau le précipité obtenu.

Précipité pulvérulent, jaune-citron.

Si l'on verse ce sel de plomb en solution dans la solution de disulfocyanate potassique, le précipité se forme et se redissout; finalement, quand le plomb est en excès, le précipité persiste, mais le sel obtenu n'est jamais pur et renferme toujours moins de plomb que n'en exigerait la théorie.

Sel de cuivre, $C^4Az^2Cu^2S^4$. — Poudre rouge brun, que les acides étendus n'attaquent pas.

On verse la solution de sulfate de cuivre dans la solution de disulfocyanate potassique, et, quand le sulfate de cuivre est en excès, le précipité se forme. Les acides concentrés décomposent ce disulfocyanate à chaud.

Sel d'argent, $C^4Az^2Ag^2S^4$. — Il importe, pour obtenir ce sel pur, d'opérer comme dans la préparation du sel de plomb: On maintient le mélange à une douce chaleur pendant quelques heures: au bout de ce temps le précipité jaune-citron, formé d'abord, prend une couleur verte; sec, c'est une poudre vert foncé qui s'enflamme par l'acide azotique concentré et qui se détruit brusquement sous l'influence de la chaleur.

Le composé $C^4Az^2KAgS^4$ est un précipité jaune clair, décomposable par un simple lavage à l'eau, constitué par de fines écailles microscopiques. Il se forme quand on ajoute goutte à goutte une solution d'azotate d'argent dans une solution de disulfocyanate de potassium, les deux sels étant employés dans la proportion de molécule à molécule.

ÉTHER ÉTHYLDISULFOCYANIQUE.

Éq... $C^{12}H^{10}Az^2S^4 = (C^4H^5.C^2AzS^2)^2$.
At... $C^6H^{10}Az^2S^2 = (C^2H^5CAzS)^2$.

Formation et préparation. — Cet éther se forme en chauffant à 100 degrés le sel de potasse privé d'eau et l'éther éthylbromhydrique. On doit opérer en calculant les proportions; après refroidissement, il faut ajouter de l'eau et agiter le liquide plusieurs fois avec de l'éther. La solution éthérée est desséchée sur du chlorure de calcium, puis évaporée à froid dans un courant d'air; le résidu est abandonné sur l'acide sulfurique. Par l'ébullition il se décompose en donnant du bisulfure d'éthyle $(C^4H^5)^2S^4$.

Propriétés. — Liquide brun rougeâtre, transparent, épais, à odeur particulière non désagréable, non volatil sans décomposition, et donnant par la chaleur un liquide qui distille à 150-160 degrés, lequel est peut-être du bisulfure d'éthyle $(C^4H^5)^2S^4$; en même temps reste un résidu noir abondant (A. Fleischer, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. IV, p. 190; *Bull. chim.*, t. XV, p. 193).

ACIDE SULFOCYANURIQUE.

Éq... $C^6H^3Az^3S^6 = (C^2AzS^2H)^3$.
At... $C^3H^3Az^3S^3 = (CAz.S.H)^3$.

Formation. — Quand on a cherché à préparer cet acide, on a obtenu d'abord l'éther méthylique ou l'éther éthylique. Les éthers se forment au moyen du chlorure cyanurique et des mercaptans sodés; ou mieux en chauffant à 180 degrés en présence de quelques gouttes d'acide chlorhydrique les éthers sulfocyaniques (Hofmann). L'éther formé est chauffé deux ou trois heures avec une solution très concentrée de sulfure alcalin à 250 degrés, puis on ajoute jusqu'à neutralisation de l'acide chlorhydrique. On a ainsi le sel alcalin de l'acide qu'on fait cristalliser dans l'eau; de ce sel on précipite l'acide par l'acide chlorhydrique.

Préparation. — Clason conseille de le préparer en chauffant une molécule de chlorure cyanurique avec une solution aqueuse très concentrée de quatre molécules de sulfhydrate de sulfure de potassium.

Propriétés. — Corps cristallisant en aiguilles jaunes, à peine solubles dans l'eau bouillante et les autres dissolvants neutres ordinaires et solubles dans les alcalis. Au-dessus de 200 degrés il se décompose en sulfure de carbone, ammoniaque, acide sulfocyanique et melem.

Avec l'acide chlorhydrique à 220 degrés, il donne de l'acide sulfhydrique et de l'acide cyanurique. L'acide azotique à chaud, le permanganate de potasse alcalin à froid, donnent également de l'acide cyanurique.

Sa solution alcaline est oxydée par l'iode et donne $(C^2AzS^4)^3$.

Les principaux sels sont les suivants :

Sel de potasse. $C^6Az^3K^3S^6 + 3H^2O^2$. — Sel cristallin, fusible vers 350 degrés en se transformant en sulfocyanate.

Le composé $C^6Az^3K^3S^6 + C^6Az^3H^3S^6 + 6H^2O^2$ est en prismes jaunâtres (Clason, *Journ., für prakt. Chem.* [2], t. XXXIII, p. 119).

Sel de soude. — Il est anhydre, en cristaux brillants, solubles dans l'eau, très peu solubles dans l'alcool.

Sel de chaux, $C^6Az^3HCa^2S^6 + 5H^2O^2$. — Il est en prismes assez solubles dans l'eau.

Sel de strontiane. — Il a la même formule que le sel de chaux, et est cristallisable.

Sels de baryte. — Deux sels ont été préparés :

1° $C^6Az^3HBa^2S^6 + 3H^2O^2$ se forme avec l'acide et le chlorure de baryum ammoniacal. Il est en cristaux jaunes, brillants, presque insolubles dans l'eau froide;

2° $(C^6Az^3H^2S^6)^2Ba^2 + 2H^2O^2$ se forme par action de l'acide sur l'eau de baryte bouillante et séparation de l'excès de baryte par le gaz carbonique. Il cristallise en prismes assez solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool. Tous ces différents sels ont été étudiés par Hofmann et Clason.

ÉTHER TRIMÉTHYLIQUE.

Éq... $(C^2H^3.S^2C^2Az)^3$.
At... $(CH^3.SAzC)^3$.

Préparation. — L'éther méthylique, en même temps que du méthylsénévol, s'obtient quand on chauffe, pendant un certain nombre d'heures, à 180 degrés, du sulfocyanate de méthyle (Hofmann). On ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique, ou d'acide sulfurique.

Propriétés. — Ce corps cristallise, il fond à 188 degrés, il est sublimable en se décomposant en faible quantité.

Il est insoluble dans les alcalis et dans les acides étendus, soluble dans l'acide acétique bouillant.

Chauffé en tube, avec l'acide chlorhydrique étendu, il se dédouble en donnant de l'acide cyanurique et du mercaptan méthylique.

ÉTHER TRIÉTHYLIQUE.

Éq... $(C^4H^5.S^2C^2Az)^3$.
At... $(C^2H^5.SAzC)^3$.

Même mode de formation que l'éther méthylique. Il cristallise dans l'acide acétique en grandes tables, fusibles à 27 degrés, bouillant en se décomposant en faible proportion à 350 degrés (Clason, *loc. cit.*, p. 120).

L'ÉTHER TRIISOAMYLIQUE reste liquide même à — 18 degrés (C.).

SULFURE DE CYANOGÈNE.

Éq... $C^4Az^2S^2 = (C^2Az)^2S^2$.
At... $C^2Az^2S = (CAz)^2S$.

SYN. — *Anhydride sulfocyanique.*

Formation et préparation. — On prépare ce corps en mélangeant intimement du sulfocyanate d'argent avec une solution éthérée d'iodure de cyanogène (Linnemann) :

$$C^2AzAgS^2 + IC^2Az = AgI + (C^2Az)^2S^2.$$

On évapore le produit de la réaction et l'on épuise le résidu par le sulfure de carbone bouillant (Linnemann).

Il se forme encore quand on agite du cyanure de mercure et du chlorure de soufre.

Propriétés. — Le sulfure de cyanogène est en tables rhombiques, d'une odeur forte, analogue à celle de l'iodure de cyanogène. Ce corps fond à 60 degrés, se sublime déjà entre 30 et 40 degrés; au-dessus de 60 degrés il se décompose. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il est facilement décomposé en solution aqueuse ou même à l'air humide et laisse déposer une poudre jaune clair. L'acide sulfurique concentré le dissout sans décomposition, tandis que l'acide chlorhydrique concentré le décompose facilement.

Il donne avec une solution alcoolique de potasse du cyanate et du sulfocyanate de potasse :

$$(C^2Az)^2S^2 + 2KHO^2 = C^2AzKS^2 + C^2AzKO^2 + H^2O^2.$$

L'hydrogène naissant, l'acide sulfhydrique et le sulfure de potassium le décomposent en acide prussique et en acide sulfocyanique.

Ce sulfure se combine à l'ammoniaque et donne $(C^2Az)^2.S^22AzH^3$, quand on fait arriver et qu'on maintient en contact du gaz ammoniac sec et une solution éthérée de sulfure de cyanogène (Linnemann).

Ce *composé ammoniacal* est une poudre cristalline, fusible sans décomposition à 94 degrés; maintenu longtemps fondu, il donne un corps jaune. Il est facilement soluble dans l'alcool absolu et insoluble dans l'éther. Sa solution aqueuse se décompose assez rapidement.

DISULFOCYANOGÈNE (?).

Éq... $(C^2Az)^2S^4$.
At... $(CAz)^2S^2$.

Syn. — *Sulfure de cyanogène sulfuré, Anhydro-sulfide sulfocyanique sulfuré.*

Ce corps, d'après Schneider, résulte de l'action d'une solution de chlorure de soufre, dans le sulfure de carbone, sur du cyanure d'argent (*Jahres.*, 1868, p. 312).

On obtient des cristaux plats, incolores, qui se colorent rapidement en jaune. La masse cristalline jaune, à 25 ou 30 degrés, donne $(C^2Az)^2S^2$ et laisse une poudre cristalline inodore, orangée, qui est peut-être du *sulfure de cyanogène disulfuré*, ou *trisulfocyanogène* $(C^2Az)^3S^6$.

THIONYLCYANIDE.

$(C^2Az)^2S^2O^2$.

Si, dans la réaction précédente, on remplace le chlorure de soufre par le chlorure de thionyle $S^2O^2Cl^2$, la réaction est violente et donne naissance à $(C^2Az)^2S^2O^2$, qu'on purifie par traitement à l'éther (Gauhe).

Il est en longues aiguilles, dont la densité est 1°,44 à 18 degrés, fusibles à 70 degrés et sublimables en cristaux plats. Ces cristaux sont insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et très solubles dans l'éther; ils sont décomposés par l'eau bouillante, les alcalis ou les acides étendus en acide cyanhydrique et en acide sulfureux.

SULFURE SULFURÉ DE CYANOGÈNE.

Éq... $C^{12}Az^{6}S^{12}$.
At... $C^{6}Az^{6}S^{6} = (CAz)^{3}.S^{3}.S^{3}(CAz)^{3}$.

Ce composé est obtenu quand on introduit une solution étendue d'iode dans une solution d'acide trithiocyanurique dans le carbonate d'ammoniaque. Il précipite dans ces conditions. C'est un corps décomposable facilement par l'acide chlorhydrique à chaud.

Le *composé :*

Éq... $C^{12}H^{2}Az^{6}S^{8}O^{4}$,
At... $C^{6}H^{2}Az^{6}S^{4}O^{2} = OH(CAz)^{3}.S^{4}(CAz)^{3}.OH$,

qui cristallise en octaèdres microscopiques, est un corps très instable. Il se forme par action de l'iode sur une solution étendue d'acide disulfocyanique. Comme le composé précédent, il a été obtenu par Clason (*Journ. für prakt. Chem.* [2], t. XXXIII, p. 123).

PSEUDOSULFOCYANOGÈNE.

Éq... $C^{6}HAz^{3}S^{6}$.
At... $C^{3}HAz^{3}S^{3} = (SH)(CAz)^{3}\langle{}^{S}_{S}$ (?).

Syn. — *Persulfocyanogène.*

Cette formule, qui paraît la plus probable, est due à Laurent et Gerhardt. Ce corps serait de l'acide persulfocyanique avec lequel on l'a longtemps confondu, dont un équivalent d'hydrogène serait remplacé par un équivalent de cyanogène.

Formation. — Il se forme : 1° en oxydant l'acide sulfocyanique par l'acide azotique (Wöhler);

2° Par action du chlore sur le même acide (Liebig):

$$3C^{2}AzHS^{2} + Cl^{2} = 2HCl + (C^{2}Az)^{3}HS^{6}.$$

Préparation. — On peut faire arriver un courant de chlore dans une solution aqueuse de sulfocyanate de potasse : on dissout 1 partie de sulfocyanate de

potasse dans 3 parties d'eau, on ajoute 2 parties à 2 parties 1/2 d'acide azotique de densité égale à 1,43; il y a formation d'azotate de potasse. On chauffe doucement. Une poudre jaune, constituant le persulfocyanogène, se sépare; elle doit être traitée à plusieurs reprises par l'eau bouillante pour séparer une certaine quantité d'acide persulfocyanique qui la souille (Jamieson).

Ce composé retient aussi du soufre qu'on peut enlever avec du sulfure de carbone. Le produit retient cependant encore un peu de potasse (Linnemann).

On le purifie aussi en le faisant dissoudre dans l'acide sulfurique concentré, précipitant par l'eau, séparant et séchant le précipité; on le traite enfin par l'alcool chaud (Wölckel).

Les différentes analyses du persulfocyanogène ou pseudosulfocyanogène, analyses de Parnell, de Jamieson et les premières de Wölckel, tendaient à faire admettre dans ce composé la présence de l'oxygène. Ces chimistes avaient, en effet, analysé des produits impurs, non suffisamment débarrassés d'acide persulfocyanique, ou altérés par une trop longue ébullition, ou imparfaitement desséchés. Au microscope, Laurent et Gerhardt y démontrèrent la présence de l'acide persulfocyanique. Après purification par le sulfure de carbone afin d'enlever le peu de soufre que peut contenir le persulfocyanogène, après élimination complète de l'acide persulfocyanique, la formule de Laurent et Gerhardt se trouva confirmée (Linnemann).

Propriétés.— Poudre jaune, amorphe, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, soluble sans décomposition dans l'acide sulfurique concentré et les alcalis étendus.

Une lessive de potasse, par une longue ébullition, le transforme en sulfocyanate de potasse.

Par fusion avec les alcalis caustiques ce corps donne du cyanate et du sulfocyanate (Ponomarew).

Quand on le chauffe en tubes scellés à 100 degrés avec une solution aqueuse d'ammoniaque, il se forme du sulfure d'ammonium et de la thioamméline, $C^6H^5Az^5S^2$.

A 160 degrés on a du sulfocyanate de mélamine et du sulfocyanate d'ammoniaque.

Quand on le chauffe seul, il donne du soufre, du sulfure de carbone et laisse du mellon.

Le pentachlorure de phosphore le transforme en chlorure de cyanogène solide, trichlorure de phosphore, chlorosulfure de phosphore, acide chlorhydrique et chlorure de soufre:

$$(C^2Az)^3HS^6 + 3PCl^5 = (C^2Az)^3Cl^3 + HCl + 2ClS^2 + PS^2Cl^3 + 2PCl^3.$$

Un traitement par le sulfhydrate de potasse donne du thiomélanurate de potasse; l'iodure de phosphore et l'eau ou un mélange d'étain et d'acide chlorhydrique ne le décomposent pas.

La chaleur, avec l'acide chlorhydrique en tube scellé, à 130-140 degrés, le dédouble en gaz sulfhydrique, soufre et acide cyanurique (Glutz) :

$$(C^2Az)^3HS^6 + 3\,H^2O^2 = (C^2Az)^3H^3O^6 + S^2 + H^4S^4.$$

Sa solution dans la lessive de potasse étendue donne avec l'acide acétique et le sous-acétate de plomb, un précipité jaune foncé, $(C^2Az)^3S^6.Pb^2O^2H$, formule douteuse (Wölckel).

ACIDE PERSULFOCYANIQUE.

Éq... $C^4H^2Az^2S^6 = (C^2AzH)^2S^6.$

At... $C^2H^2Az^2S^3 = (CAzH)^2S^3 = \left.\begin{array}{l} CS.AzH \\ | \\ AzH.CS \end{array}\right> S$ (?).

Syn. — *Acide persulfocyanhydrique, Acide hydroxanthique.*

Découverte. — Il a été découvert par Wöckler, en 1821, en faisant réagir des acides concentrés sur l'acide sulfocyanique.

Formation. — On fait réagir les acides minéraux concentrés sur l'acide sulfocyanique.

On laisse les sulfocyanates se décomposer spontanément :

$$\underbrace{3\,C^2AzHS^2}_{\text{Acide sulfocyanique.}} = C^2AzH + \underbrace{C^4H^2Az^2S^6.}_{\text{Acide persulfocyanique.}}$$

Constitution. — La constitution de ce composé complexe n'est point connue. Les atomistes font remarquer que l'un des atomes de soufre est lié moins intimement au groupement complexe que les deux autres, car il est facilement enlevé. D'après les réactions, plusieurs formules de constitution sont possibles; les plus probables sont :

$$\begin{array}{l} SC - AzH^2 \\ | \\ Az^v \left\{ \begin{array}{l} CS'' \\ S'', \end{array} \right. \end{array} \quad \text{ou} \quad \left.\begin{array}{l} CS - AzH \\ | \\ AzH - CS \end{array}\right> S.$$

Préparation. — 1° On fait arriver du gaz chlorhydrique dans une solution de sulfocyanate de potasse dans 5 parties d'eau en ayant soin de refroidir. Au bout de quelque temps, l'acide persulfocyanique se sépare sous forme d'une poudre jaune, qu'on sépare et lave à l'eau froide. La solution renferme C^2AzH, $C^2H^2O^4$, AzH^3 et des produits de décomposition de l'acide persulfocyanique.

2° On mélange une solution de sulfocyanate de potasse, saturée à froid, avec 7 à 8 volumes d'acide chlorhydrique et l'on abandonne le mélange pendant vingt-quatre heures. La bouillie cristalline qui se forme est purifiée par lavage à l'eau froide (Wölckel).

3° On mélange 1 partie de sulfocyanate d'ammoniaque, 1 partie d'eau et 3 volumes d'acide sulfurique à 1,34, car un acide plus fort donnerait des produits de décomposition.

Le mélange est d'abord rouge, puis jaune ; il se trouble et dépose des cristaux jaunes qu'on sépare, qu'on lave à l'eau froide et qu'on fait cristalliser dans l'eau bouillante (O. Hermes).

L'acide sulfurique à 1,48 donne un liquide jaune-vésicant, qui reste à examiner.

4° L'acide étant formé, on peut encore le séparer, le dissoudre dans l'ammoniaque concentrée, étendre d'eau, évaporer partiellement et précipiter par addition d'acide chlorhydrique.

Propriétés. — Il se sépare de l'eau bouillante en magnifiques aiguilles jaune d'or et brillantes. Il se présente aussi avec l'aspect d'une poudre jaune pâle, insipide et inodore.

Il est à peu près insoluble dans l'eau froide, légèrement soluble dans l'eau bouillante, 1 partie se dissout dans 420 parties d'eau chaude. L'alcool et l'éther le dissolvent facilement.

Ses solutions ont une réaction acide faible.

Chauffé à 220 degrés, ce composé se décompose en dégageant spécialement du sulfure de carbone, puis, de l'ammoniaque et du soufre. Si l'on chauffe peu, il laisse du soufre et du mélam ; si l'on chauffe davantage, il laisse de l'hydromellon.

On arrive à poser les équations qui représentent ces réactions soit en attribuant au mélam la formule de Gerhardt, soit en lui attribuant celle de Liebig ; il suffit d'y apporter de légères modifications.

Les composés jaunes ou bruns, obtenus par Wölckel en chauffant l'acide à différentes températures, composés nommés par lui xuthène, mélène, xanthène, paraissent être des mélanges.

Il se dissout sans décomposition dans l'acide sulfurique; à froid, une solution de potasse donne de l'acide disulfocyanique, à chaud il se forme de l'acide sulfocyanique.

Chauffé avec de l'acide chlorhydrique concentré, ce corps est partiellement décomposé en ammoniaque, acide sulfhydrique, gaz carbonique et soufre.

L'hydrogène naissant, soit l'acide chlorhydrique et l'étain, soit l'iodure de phosphore et l'eau, le transforme en sulfure de carbone et en sulfourée (Glutz) :

$$C^4H^2Az^2S^6 + H^2 = C^2H^4Az^2S^2 + C^2S^4.$$

Quand on chauffe avec de l'aniline, il se forme du sulfophénylbiuret, $C^4H^4(C^{12}H^5)Az^3S^6$.

La solution aqueuse d'acide persulfocyanique donne, avec certains sels métalliques, sels de cuivre, de plomb, d'argent et d'étain, des précipités colorés.

Persulfocyanates.

Sel de plomb, $C^4Az^2Pb^2S^6$. — Précipité jaune, insoluble dans l'eau, l'alcool et les acides étendus (Völckel).

Sel d'argent, $C^4Az^2Ag^2S^6$. — Précipité jaune, obtenu en précipitant une solution alcoolique de l'acide avec l'azotate d'argent (Atkinson).

Sel de platine. — Le perchlorure de platine donne un précipité jaune-brunâtre.

Le *perchlorure de fer* fournit une coloration analogue à celle qu'il donne avec l'acide sulfocyanique.

Les sels des autres métaux ne précipitent pas.

Dans l'acide persulfocyanique on peut supposer l'hydrogène remplacé par un ou deux radicaux d'acide.

On connaît l'acide acétylpersulfocyanique, examinons ce corps.

ACIDE ACÉTYLPERSULFOCYANIQUE.

$$C^8H^4Az^2S^6O^2 = C^4H(C^4H^3O^2)Az^2S^6.$$

Ce corps se forme quand on chauffe 3 parties de sulfocyanate d'ammoniaque sec avec 2 parties d'acide acétique ou d'anhydride acétique. Il faut chauffer tout au plus à 80 degrés (Nencki, Leppert).

Il se forme encore en chauffant à l'ébullition de l'acide persulfocyanique et de l'anhydride acétique (Clermont).

Il cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes; à 15 degrés 100 parties d'eau en dissolvent 0,08 partie et à 100 degrés elles en dissolvent 0,41 (Clermont).

Il est bien plus soluble dans l'alcool et dans l'éther. Ces solutions sont acides et précipitent généralement les sels métalliques; les précipités sont amorphes. Les alcalis le dissolvent, l'ammoniaque étendue sans décomposition, et les alcalis fixes en le décomposant. Chauffé avec l'ammoniaque à 120 degrés, il donne de l'acétate d'ammoniaque.

L'hydrogène naissant, soit l'acide chlorhydrique et l'étain, l'acide acétique et le fer, donne de la sulfo-urée, $C^2H^4Az^2S^2$.

$[(C^8H^4Az^2O^2S^6)^2Cu^2]^2Cu^2O^2$. — Précipité vert-olive, devenant bientôt rouge.

COMPOSÉS SULFURÉS POUVANT ÊTRE RATTACHÉS AUX ACIDES SULFOCYANIQUES

Des acides sulfocyaniques on a rapproché certains composés sulfurés tels que la chryséane et des substances dont la fonction chimique et la constitution ne sont

qu'imparfaitement connues : la thioamméline, les acides sulfomélanurique et sulfoprussiamique.

La thioamméline et ces deux acides se rattachent plutôt au cyanamide ; leur description sera donc faite en même temps que l'étude des nitriles carboniques.

Nous examinerons ici la chryséane.

CHRYSÉANE.

Éq... $C^8H^5Az^3S^4$.
At... $C^4H^5Az^3S^2$.

Formation et préparation. — Ce composé se produit quand on fait arriver de l'acide sulfhydrique dans une solution aqueuse concentrée de cyanure de potassium (Wallach, *Bull. chim.*, t. XXIII, p. 19) :

$$4KC^2Az + 5H^2S^2 = C^8H^5Az^3S^4 + 2K^2S^2 + AzH^4S.HS.$$

Les cristaux jaunes qui se séparent sont lavés à l'eau froide ; on les fait cristalliser dans l'eau bouillante, ce qui suffit pour les obtenir purs.

Propriétés. — Aiguilles jaune d'or, brillantes, très peu solubles dans l'alcool, l'éther, les alcalis et les acides.

Corps à réaction neutre. Il ne se combine ni aux bases, ni aux acides.

Le bois de sapin plongé dans sa solution sulfurique se colore aussitôt en rouge. Le chlorure de fer donne à chaud avec la solution aqueuse de chryséane un précipité noir, avec l'azotate d'argent on a un précipité rouge vif qui noircit rapidement.

En digestion avec de l'eau et de l'oxyde mercurique, la chryséane donne de l'acide sulfhydrique et de l'acide cyanhydrique.

L'acide nitreux engendre un corps rouge qui présente un éclat vert, est difficilement soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool et dans l'éther qu'il colore en rouge-fuchsine.

La *combinaison* $C^{16}H^{18}Az^4S^8O^2$ se forme quand on fait réagir le trichlorure de phosphore sur une solution alcoolique de sulfocyanate de potasse (Lössner). Elle est en fines aiguilles blanches.

La *combinaison* $C^{10}H^5Cl^6Az^3S^2$ est obtenue en fondant molécules égales d'hydrate de chloral et de sulfocyanate d'ammoniaque ; quand la masse brunit, on refroidit. On lave à l'eau froide et on traite le produit insoluble par l'alcool à 90 degrés bouillant (Nencki, Schaffer). La formule suivante représente la réaction :

$$2C^4HCl^3O^2 + 2C^2Az.AzH^4.S^2 = C^{10}H^5Cl^6Az^3S^2 + C^2AzHS + 2H^2O^2.$$

Ce composé cristallise dans l'alcool en longues aiguilles incolores.

A 180 degrés il se décompose sans fondre.

Il est insoluble dans l'eau, les alcalis étendus et les acides ; peu soluble dans l'alcool froid ou dans l'éther.

Chauffé avec de l'acide sulfurique concentré, il donne de l'ammoniaque et du chloral.

Sa solution alcoolique ne rougit pas par le chlorure ferrique.

L'iode ou les oxydes métalliques n'enlèvent pas de soufre à cette substance.

COMBINAISONS CONTENANT DU SÉLÉNIUM

ACIDE SÉLÉNIOCYANIQUE.

Eq... C^2AzHSe^2.
At... CAz.Se.H.

Formation. — Les séléniocyanates sont comparables aux sulfocyanates.

Ils se forment par action du sélénium sur les cyanures métalliques (Crookes).

Cet acide a été découvert par Crookes. Il a été étudié par Lassaigne.

On obtient l'acide séléniocyanique libre en décomposant le sel de plomb par l'acide sulfhydrique.

Préparation. — On décompose, par l'hydrogène sulfuré, du séléniocyanate de plomb tenu en suspension dans l'eau : Le liquide filtré, alors que l'acide sulfhydrique n'exerce plus d'action, est maintenu quelque temps vers 100 degrés pour chasser l'hydrogène sulfuré. On filtre ensuite à nouveau pour séparer un peu de sélénium précipité.

Cette liqueur contient l'acide séléniocyanique en solution.

Propriétés. — On ne peut évaporer la solution de l'acide séléniocyanique même dans le vide sans le décomposer. L'air altère rapidement cette dissolution dont la réaction est fortement acide. Elle dissout le fer, le zinc, etc., en dégageant de l'hydrogène.

Cet acide décompose les carbonates.

Les acides le décomposent immédiatement en précipitant du sélénium :

$$C^2AzHSe^2 = C^2AzH + Se^2.$$

Il se différencie facilement de l'acide sulfocyanique, car avec le perchlorure de fer il ne donne aucune réaction colorée ; il y a alors simplement séparation de sélénium.

L'analyse n'a pu être faite exactement ; on a attribué à cet acide la formule C^2AzS^2H par analogie avec l'acide sulfocyanique, cependant on a pu faire l'analyse des sels.

Séléniocyanate d'ammoniaque. — Petites aiguilles très déliquescentes, formées par action de l'acide libre et de l'ammoniaque.

Séléniocyanate de soude. — Même préparation; lamelles très solubles dans l'eau et à réaction alcaline.

Séléniocyanate de potasse, C^2AzKSe^2. — Le séléniocyanate de potasse a été découvert en 1820 par Berzelius.

Ce sel se prépare en chauffant dans une cornue de terre du ferrocyanure de potassium et du sélenium, ou en faisant bouillir une solution concentrée de cyanure de potassium avec du sélénium.

Quand on a recours au premier procédé, il se dégage de l'azote et on a du séléniure de fer mélangé de séléniocyanate de potasse. On traite par l'eau la masse qui abandonne à ce dissolvant le sulfocyanate qu'on peut faire cristalliser par évaporation lente.

M. Crookes le prépare comme il suit : on fait réagir 1 partie de sélénium sur 2 parties de ferrocyanure de potassium dans une cornue de verre peu fusible. Lorsqu'il ne se dégage plus d'azote, la masse noir verdâtre qui reste dans la cornue est refroidie, rapidement concassée, et mise en digestion pendant un ou deux jours dans l'alcool absolu.

Par filtration on sépare le carbure de fer, ainsi qu'un peu de séléniure de fer insoluble.

La liqueur contient du séléniocyanate de potasse, du cyanure et du cyanate de potassium. On fait passer dans la dissolution alcoolique un courant de gaz carbonique sec, qui convertit le cyanure et le cyanate de potasse en bicarbonate insoluble. Cette transformation étant complète, on filtre, on distille; le résidu repris par l'eau est filtré pour séparer un peu de sélénium qui s'est précipité et le liquide est évaporé dans le vide sec.

Ce sel cristallise en aiguilles ressemblant absolument aux cristaux de sulfocyanate de potasse. Il est très déliquescent et produit un abaissement considérable de température en se dissolvant dans l'eau. Ce sel est doué d'une réaction alcaline.

Chauffé en vase clos, il fond sans décomposition en un liquide limpide au-dessous du rouge et se solidifiant par le refroidissement en une masse cristalline.

Chauffé en présence de l'air, il se décompose au-dessous de 100 degrés.

Les acides le décomposent immédiatement : il se dépose du sélénium et il se dégage de l'acide cyanhydrique.

Ce sel contient 27 pour 100 de potassium, et 54,7 pour 100 de sélénium.

Sa formation peut être représentée par l'équation suivante :

$$FeK^2(C^2Az)^3 + HSe = 2\,C^2AzKSe^2 + FeC^2 + Az.$$

Par action prolongée du chlore sur une solution aqueuse moyennement concentrée de séléniocyanate de potasse, il se sépare un corps très instable, rouge, qui cristallise dans l'éther aqueux en cristaux rouges, avec un reflet bleu. Par action d'une plus grande quantité de chlore, ce corps rouge se transforme en un composé pulvérulent cristallin, coloré en jaune (Kypke, Neger).

Séléniocyanate de magnésie. — Masse gommeuse.

Séléniocyanate de chaux. — Fines aiguilles cristallines groupées en étoiles.

Séléniocyanate de baryte. — Ce sel se forme par action de l'acide séléniocyanique sur le carbonate de baryte.

Il ne présente pas d'apparence cristalline.

Séléniocyanate de strontiane. — On prépare ce sel comme le sel de baryte. Il cristallise en prismes.

Séléniocyanate de zinc. — Ce sel s'obtient en saturant l'acide par l'oxyde de zinc.

Il cristallise en prismes.

Séléniocyanate de cuivre. — On prépare ce sel par double décomposition.

Précipité brun, instable, dégageant de l'acide séléniocyanique et déposant du séléniure de cuivre même à la température ordinaire.

Séléniocyanate de plomb, $C^2AzPbSe^2$. — Ce sel s'obtient en décomposant le sel de potassium par l'acétate de plomb ; c'est un précipité jaune clair. Il est soluble dans l'eau bouillante qui à la longue le décompose. Par refroidissement il peut cristalliser en aiguilles jaunes et brillantes. Il est insoluble dans l'alcool. Chauffé à 100 degrés, il ne se décompose pas s'il est sec; humide il est décomposé.

Séléniocyanate de mercure. — Ce sel n'est pas connu; on a obtenu des sels doubles.

Chloroséléniocyanate de mercure, $C^2AzHgSe^2,HgCl$. — Sel obtenu en précipitant le séléniocyanate de potasse par le sublimé.

Aiguilles blanc jaunâtre, insolubles dans l'eau froide, légèrement solubles dans l'eau bouillante, très solubles dans l'alcool chaud.

L'acide chlorhydrique faible le dissout ; mais bientôt il y a décomposition et dépôt de sélénium.

L'acide nitrique le décompose de même, mais il n'y a point dépôt de sélénium ; l'action de l'eau régale est identique. Une température de 100 degrés ne le décompose pas ; vers 200 degrés ce sel se détruit en se boursouflant comme le sulfocyanate de mercure.

Malgré toutes ses tentatives, M. Crookes n'a pu obtenir le sel de mercure ; toujours un sel double s'est formé.

Séléniocyanate d'argent, $C^2AzAgSe^2$. — Ce sel précipite quand on ajoute de l'azotate d'argent à une solution de séléniocyanate de potasse.

Il est blanc, caillebotté, et noircit rapidement à la lumière. Par action de l'azotate d'argent ammoniacal sur le séléniocyanate de potasse, on l'obtient très bien cristallisé. Les cristaux sont petits et satinés.

Sel insoluble dans l'eau, à peine soluble dans l'ammoniaque et les acides étendus ; il est décomposé par les acides bouillant avec dépôt de sélénium ; si l'acide employé est un oxydant, le sélénium passe à l'état d'acide sélénieux.

Ce sel renferme 50,31 pour 100 d'argent et 37,09 pour 100 de sélénium (Crookes).

Séléniocyanate de potassium et de platine, $2KC^2AzSe^2.Pt(C^2AzSe^2)^4$. — Ce sel résulte de l'action du chlorure de platine sur le séléniocyanate de potasse.

Écailles presque noires, paraissant rouge grenat à la lumière transmise.

Poids spécifique : 3,377 à 10°,2.

Sel soluble dans l'alcool.

Séléniocyanate de potassium et d'or, $KC^2AzSe^2.AuC^2AzSe^2$ (?). — Ce corps, dont la formule est douteuse, a peut-être été obtenu par Clarke en faisant réagir le chlorure d'or et le séléniocyanate de potasse. Il cristallise en prismes rouge foncé, très instables.

ÉTHERS SÉLÉNIOCYANIQUES

SÉLÉNIOCYANATE D'ALLYLE.

Éq... $C^8H^5AzSe^2$.
At... $C^3H^5.SeCAz$ (?).

Cet éther a été obtenu par Wöhler et Schiellerup.

Il se forme en traitant le propylène iodé par une dissolution alcoolique de séléniocyanate de potasse. Le mélange des deux substances est chauffé au réfrigérant ascendant pendant douze heures sans qu'on dépasse 100 degrés. Par addition d'un excès d'eau on précipite du liquide une huile dense, d'odeur alliacée très désagréable, qui sous l'influence de l'air dépose du sélénium. Elle ne distille pas à température constante, le point d'ébullition varie entre 150 et 184 degrés.

L'ammoniaque ne donne pas avec cet éther, même à 100 degrés, de corps analogues à l'urée allylsulfurée.

COMBINAISONS AVEC LES CARBURES BIVALENTS

SÉLÉNIOCYANATE DE MÉTHYLÈNE.

Éq... $C^6H^2Az^2Se^4 = C^2H^2(C^2AzSe^2)^2$.
At... $C^3H^2Az^2Se^2 = CH^2(SeCAz)^2$.

Préparation. — Ce corps se prépare, d'après Proskauer, en faisant réagir une solution alcoolique de séléniocyanate de potasse sur le formène biiodé (*Ber. der deut. Gesell.*, t. VII, p. 1281).

Propriétés. — Il cristallise dans l'alcool en rhomboèdres fusibles à 132 degrés, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool. Il se colore, en précipitant du sélénium, d'abord en jaune, puis en rouge.

L'acide azotique le transforme en un acide dont la formule est douteuse. Cet acide serait $C^2H^2(Se^2O^6H)^2$. Il donne un sel de baryte très peu soluble et un sel de plomb insoluble.

SÉLÉNIOCYANATE D'ÉTHYLÈNE.

Éq... $C^8H^4Az^2Se^4 = C^4H^4(C^2AzSe^2)^2$.
At... $C^4H^4Az^2Se^2 = C^2H^4(SeCAz)^2$.

Formation. — On fait réagir le bromure d'éthylène $C^4H^4Br^2$, sur une solution alcoolique de séléniocyanate de potasse (Proskauer).

Propriétés. — Corps en aiguilles incolores, fusibles à 128 degrés, insolubles dans l'eau froide et dans l'éther, peu solubles dans l'eau bouillante et l'alcool froid.

L'acide azotique concentré le dissout sans décomposition; mais, à la température de l'ébullition, il forme le composé $C^4H^4(Se^2O^6H)^2$, comparable à l'acide obtenu avec le séléniocyanate de méthylène.

SÉLÉNIURE DE CYANOGÈNE.

Éq... $(C^2Az)^2(Se^2)^2 = C^4Az^2Se^4$ (?).
At... $(CAzSe^2)^2$ (?).

Corps déjà étudié.

Voy. MÉTALLOÏDES, t. II, 2e sect., 2e fasc., p. 321. Voy. Schneider, *Zeitsch.*, 1867, p. 128.

PERSÉLÉNIOCYANOGÈNE.

Ce composé, qu'on pourrait qualifier triséléniocyanogène, a pour formule:

Éq... $C^6Az^3Se^6H$ ou $C^6Az^3HSe^6$.
At... $C^3Az^3Se^3H$ ou $C^3Az^3HSe^3$.

Formation et préparation. — Quand on verse goutte à goutte, dans une dissolution de séléniocyanate de potasse à 10 pour 100, une solution concentrée d'iode dans l'iodure de potassium, formée de 93 parties d'iode, 120 parties d'iodure et 100 parties d'eau, le liquide se trouble en même temps qu'il se colore en rouge vif et bientôt l'addition d'iodure détermine la précipitation de cristaux.

On filtre et on sépare ce produit, qui présente, d'après l'analyse, la composition suivante :

$$C^6Az^3KSe^8 2HO.$$

Il est formé en vertu de la réaction :

$$4C^2AzKSe^2 + 4I + 2HO = C^6Az^3KSe^8 2HO + 3KI + C^2AzI.$$

Ce corps se décompose à 120 degrés. Mais, traité par l'alcool absolu, il laisse déposer du sélénium, tandis que se dissout une nouvelle combinaison cyanogénée qu'on obtient en évaporant la dissolution dans le vide.

Ce composé a pour formule $C^6Az^3Se^6K$. Il ne contient pas d'iode.

Il correspond au persulfocyanogène $C^6Az^3HSe^6$, dans lequel H est remplacé par K. On peut le nommer perséléniocyanate de potassium.

On n'a donc point obtenu le perséléniocyanogène, mais son sel de potassium.

Propriétés. — Corps en gros cristaux bruns, présentant une odeur fétide, due probablement à une petite quantité de sélénhydrate, ou de séléniure d'éthyle.

L'eau le détruit immédiatement ; la chaleur le décompose en sélénium et en séléniocyanate de potassium. Il est soluble dans l'alcool absolu ; insoluble dans les autres dissolvants (A. Verneuil, *Bull. chim.*, t. XLI. p. 18 à 20).

COMBINAISONS AVEC LE PHOSPHORE, L'ARSENIC ET LE SILICIUM

CYANURE DE PHOSPHORE.

Éq... $P(C^2Az)^3$.

At... $P(CAz)^3 = P \begin{cases} CAz \\ CAz \\ CAz. \end{cases}$

Ce corps a été étudié déjà (voy. MÉTALLOÏDES, t. II, 2ᵉ sect., 2ᵉ fasc., p. 321).

Le composé suivant, le cyanéthylphosphide,

$$C^4H^5.P.HC^2Az = P \begin{cases} C^4H^5 \\ H \\ C^2Az, \end{cases}$$

est à en rapprocher.

Il s'obtient en chauffant pendant plusieurs heures à 100 degrés du phosphure d'hydrogène en solution éthérée avec du chlorure de cyanogène (Darmstädter, Henninger) :

$$C^2AzCl + PH^3 + C^4H^4.C^4H^6O^2 = C^4H^5.P.HC^2Az + HCl + C^4H^6O^2.$$

Cristallisé dans l'éther, il est en tables rhombiques, fusibles à 49-50 degrés, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

SULFOCYANURE DE PHOSPHORE.

Éq... $P(C^2AzS^2)^3$.

At... $P(CAzS)^3 = P \begin{cases} CAzS \\ CAzS \\ CAzS. \end{cases}$

Formation. — On mêle 5 parties de sulfocyanate de plomb avec autant de sable, on ajoute une partie de trichlorure de phosphore et on distille (Miquel).

Propriétés. — Corps liquide, même — à 20 degrés, distillable en petite quantité seulement, commençant à bouillir à 260-270 degrés; puis, comme il s'altère, le point d'ébullition s'élève et il se dégage du sulfure de carbone.

Densité : 1,625 à 18 degrés.

Il est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone et la benzine. L'eau froide le décompose à la longue en acides phosphoreux et sulfocyanique.

SULFOCYANURE D'ARSENIC.

Éq... $As(C^2AzS^2)^3$.

Même procédé de formation que le corps précédent en partant du chlorure d'arsenic (Miquel).

Ce composé est en cristaux complètement insolubles dans les dissolvants neutres ordinaires.

L'eau le transforme en acides arsénieux et sulfocyanique.

SULFOCYANURE DE SILICIUM.

Éq... $Si^2(C^2AzS^2)^4$.
At... $Si(CAzS)^4$.

Formation. — Pour l'obtenir, mêlez 65 parties de sulfocyanate de plomb et 18 parties de chlorure de silicium et distillez (Miquel).

Propriétés. — Composé en longs prismes incolores, fusibles à 142 degrés, volatils vers 300 degrés, insolubles dans les dissolvants neutres, solubles dans l'acide sulfocyanique en solution dans le benzol. Sa vapeur brûle avec une flamme violette. Il colore en rouge la peau, le papier, le liège. L'eau le décompose violemment avec formation de silice. L'alcool absolu agit aussi très vivement et donne de l'éther silicique et de l'acide sulfocyanique. Le gaz ammoniac sec est sans action.

III

DÉRIVÉS CARBONIQUES MIXTES, OU DÉRIVÉS DE LA FONCTION ALCOOL ET DE LA FONCTION ACIDE.

AMIDE CARBAMIQUE. — URÉE

$$\text{Éq...}\quad C^2H^4Az^2O^2 = C^2.AzH^3.O^4.AzH^3 - H^2O^2 = \left.\begin{matrix} C^2.AzH^2.O^2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az.$$

$$\text{At...}\quad CH^4Az^2O = CO\begin{matrix}\diagup AzH^2 \\ \diagdown AzH^2.\end{matrix}$$

Syn. — *Carbamide, Carbamine, Amide carbamique.*

HISTORIQUE

L'urée avait été entrevue par Boerhaave et Haller. Elle fut découverte par Rouelle le Jeune en 1773; il lui donna le nom de matière savonneuse de l'urine (*extractum saponaceum urinæ*). Selon Fourcroy, en 1775, Scheele l'aurait désigné sous le nom de substance extractive huileuse, qualification qui montre bien que les produits obtenus étaient loin d'être purs. En 1798, Cruikshank l'obtint en cristaux et ce n'est qu'un an plus tard (1799) que Fourcroy et Vauquelin parvinrent à l'obtenir pure, en déterminèrent les principales propriétés et lui donnèrent son nom. Proust (1803), Schultens et Hildebrandt confirmèrent les résultats trouvés par les deux chimistes français. Vauquelin la transforma en carbonate d'ammoniaque et, comme dans cette transformation il y a fixation des éléments de l'eau, M. Dumas, rapprochant l'urée de l'oxamide, l'assimila aux amides.

Après avoir constaté l'existence de l'urée dans l'urine humaine, on la rechercha dans celle des animaux et on la trouva dans les différents liquides de l'organisme. Sa formation dans l'organisme est la conséquence des métamorphoses successives que les tissus organiques éprouvent sous l'influence de l'oxygène absorbé par la respiration; c'est en effet le dernier terme dans la série des métamorphoses que les matières azotées subissent dans l'organisme. Il serait trop long d'énumérer ici les différents mémoires publiés sur la recherche de l'urée dans les liquides animaux, sur le lieu de sa formation; nous nous contenterons de dire que l'urée ne se forme point dans les reins comme on l'avait dit primitivement. Les reins sont uniquement, comme l'ont démontré les célèbres expériences de MM. Prévost et Dumas (Genève, 1823), des organes de séparation.

C'est Wœhler qui, en 1828, réalisa la synthèse de l'urée en unissant l'acide cyanique et l'ammoniaque; découverte importante, car c'était le premier exemple

d'une substance organique obtenue synthétiquement. Voici comment Wœhler rapporte cette expérience mémorable (*Ann. de ch. et de phys.*, t. XXXVII, p. 330):

« Par action du cyanogène sur l'ammoniaque liquide, outre plusieurs autres produits, il se forme de l'acide oxalique et une substance blanche cristallisée que l'on obtient aussi toutes les fois que l'on cherche à combiner, par exemple, l'acide cyanique avec l'ammoniaque par double décomposition. Ayant reconnu que, par la purification de cette matière, elle paraissait changer de nature et donner naissance à un nouveau produit, mon attention fut attirée de nouveau sur ce sujet, et j'obtins le résultat inattendu que, par la combinaison de l'acide cyanique avec l'ammoniaque, il se produit de l'urée : fait d'autant plus remarquable qu'il offre un exemple de la formation artificielle d'une matière organique, et même de nature animale, au moyen de principes inorganiques.

« J'ai déjà annoncé précédemment que l'on obtient plus facilement la substance blanche cristalline mentionnée plus haut, en décomposant le cyanate d'argent par une dissolution de sel ammoniac, ou le cyanate de plomb par l'ammoniaque liquide; j'ai préparé par le dernier procédé la quantité nécessaire à mes recherches. »

Comme il est facile de s'en rendre compte, Wœhler donne ici non seulement un résultat théorique capital, mais des détails pratiques qui ont été utilisés. On prépare en effet industriellement de l'urée par synthèse au moyen du cyanate de potasse (procédé Liebig) ou par le cyanate de plomb (procédé Williams).

La transformation du cyanate d'ammoniaque en urée, corps métamère, mérite de fixer l'attention. L'urée paraît formée avec un dégagement de chaleur plus considérable et correspond, par suite, à un équilibre plus stable que le cyanate d'ammoniaque, conformément aux données générales de la thermochimie. Toutefois, l'urée n'a pas perdu entièrement son caractère de composé cyanique, car la réaction inverse, c'est-à-dire la formation de cyanate d'argent, s'effectue au moyen de l'urée et de l'azotate d'argent.

Elle se forme, dans certaines circonstances, aux dépens du carbonate d'ammoniaque, ce qui nous la montre dérivée de l'acide carbonique;

Ses diverses synthèses nous montrent qu'elle est bien un amide carbonique, ainsi que M. Dumas l'avait annoncé dès 1830, ou mieux un amide carbamique.

L'urée étant un produit de l'organisme animal, les chimistes recherchèrent dans quels produits animaux on la rencontre. Dans un certain nombre, ils y constatèrent la présence de l'urée et en déterminèrent la proportion. Indiquons donc les différentes sources naturelles d'où l'on pourrait retirer de l'urée.

Origine. — On trouve l'urée dans l'urine des mammifères et des carnassiers. L'urine humaine renferme de 2 à 3 pour 100 d'urée. En vingt-quatre heures, un homme élimine environ 28 à 30 grammes d'urée. L'urée n'existe point dans l'urine des oiseaux qui mangent des plantes, mais on en trouve une certaine quantité dans l'urine des oiseaux carnassiers. Dans les excréments secs des chauves-souris égyptiennes, Poppe a trouvé 77,8 pour 100 d'urée et seulement 1,25 pour 100 d'acide urique.

Elle existe dans les organes des plagiostomes (Stœdeler), dans le sang de l'homme, mais en quantité excessivement faible. Un litre de sang humain ren-

ferme normalement de $0^{gr},16$ à $0^{gr},20$ d'urée. Quand cette quantité augmente, on constate des accidents redoutables, dits accidents urémiques, dus vraisemblablement, non à l'urée, mais à d'autres matières toxiques, résultat de la vie, dont l'élimination n'a pu s'effectuer.

On peut dire qu'en cherchant on a trouvé de l'urée dans tous les liquides de l'organisme ; mais les méthodes employées, les procédés de séparation, ont rarement présenté des garanties scientifiques sérieuses. Le lait contient de l'urée : 1 litre de petit-lait de vache renferme de $0^{gr},18$ à $0^{gr},19$ d'urée (M. Lefort) ou environ $0^{gr},07$ (Vogel).

FORMATION DE L'URÉE

Théoriquement, l'urée est un composé biazoté, présentant une double fonction, celle d'amine ou alcali, dérivée de la fonction alcoolique de l'acide carbonique, et celle d'amide, dérivée de la fonction acide.

Elle doit donc se former ainsi :

$$C^2(H^2O^2)O^4 + 2AzH^3 - 2H^2O^2 = C^2H^4Az^2O^2.$$

$$\text{Ou : } \underbrace{C^2(AzH^3)O^4}_{\text{Acide carbamique.}} + AzH^3 - H^2O^2 = C^2H^4Az^2O^2.$$

1° Elle a été obtenue synthétiquement, comme il a été dit plus haut, par Wœhler. L'union de l'acide cyanique et de l'ammoniaque donne du cyanate d'ammoniaque, qui, sous l'influence de l'ébullition en présence de l'eau, sous celle de la chaleur, ou même par transformation lente à la température ordinaire, donne de l'urée :

$$C^2AzHO^2 + AzH^3 = \underbrace{C^2AzHO^2.AzH^3}_{\text{Cyanate d'ammoniaque.}} = \underbrace{C^2H^4Az^2O^2}_{\text{Urée.}}.$$

2° L'urée se forme dans les principales réactions qui engendrent les amides ; par exemple, par la réaction de l'ammoniaque sur l'oxychlorure de carbone (Natanson). Il se forme de l'urée et du chlorhydrate d'ammoniaque, que l'on sépare au moyen de l'alcool absolu qui dissout l'urée seule :

$$C^2O^2Cl^2 + 4AzH^3 = C^2H^4Az^2O^2 + 2AzH^4Cl.$$

3° Par les réactions successives de l'ammoniaque et de l'oxyde de plomb sur l'oxysulfure de carbone (M. Berthelot). La première réaction produit un oxysulfocarbamate :

$$C^2O^2S^2 + 2AzH^3 = C^2O^2S^2AzH^3.AzH^3,$$

que l'oxyde de plomb décompose :

$$C^2O^2S^2AzH^3.AzH^3 + 2PbO = 2PbS + C^2H^4Az^2O^2 + H^2O^2.$$

4° En partant directement du thiocarbamate d'ammoniaque, on obtient de l'urée par action de la chaleur :

$$\text{Éq...}\ C^2(AzH^3)O^2S^2.AzH^3 = H^2S^2 + C^2H^4Az^2O^2.$$
$$\text{At...}\ AzH^2.CO.S.AzH^4 = H^2S + CO(AzH^2)^2.$$

Sur ce même sel, on pourrait simplement faire agir le carbonate de plomb et l'eau.

5° Par l'action de la chaleur sur le carbamate d'ammoniaque chauffé à 130 degrés en tubes scellés (Basarow) :

$$C^2O^4AzH^3.AzH^3 = H^2O^2 + C^2H^4Az^2O^2.$$

6° Par la réaction de l'ammoniaque sur l'éther carbonique (M. Natanson) :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^4 \end{matrix}\right\} C^2H^2O^6 + 2\,AzH^3 = 2\,C^4H^6O^2 + C^2H^4Az^2O^2.$$

7° Par hydratation du cyanamide $C^2Az^2H^2$:

$$\underbrace{C^2Az^2H^2}_{\text{Cyanamide.}} + H^2O^2 = C^2H^4Az^2O^2.$$

Cette réaction s'obtient en versant de l'acide azotique dans une solution éthérée de cyanamide. Il y a formation d'azotate d'urée.

8° L'urée prend aussi naissance par l'oxydation de divers amides plus carbonés, tels que l'oxamide : on peut oxyder avec l'oxyde de mercure. On chauffe l'oxamide dans un tube à essais; l'opération est terminée dès que le mélange devient grisâtre. On traite ensuite par l'eau, on filtre et l'on fait cristalliser :

$$\underbrace{C^4H^4Az^2O^4}_{\text{Oxamide.}} + 2\,HgO = \underbrace{C^2H^4Az^2O^2}_{\text{Urée.}} + C^2O^4 + 2\,Hg \text{ (Williamson).}$$

9° L'urée se forme encore par le dédoublement des composés uriques.

10° Par action du courant électrique sur une solution aqueuse de carbamate d'ammoniaque.

On obtient de l'urée en petite quantité quand on fait passer dans une solution aqueuse de carbamate d'ammoniaque le courant électrique produit par six à huit éléments de Grove, le courant étant renversé à des intervalles très rapprochés par un commutateur (Dreschel, *Jour. für prakt. Chem.* [2], t. XXII, p. 476).

11° Par action de l'acide chlorhydrique et du chlorate de potasse sur la guanine, différents produits prennent naissance, entre autres de l'urée (Strecker).

12° Quand on fait passer un courant de gaz ammoniac et carbonique, dans un tube à peine chauffé au rouge, on a d'abord de l'acide cyanique :

$$AzH^3 + C^2O^4 = C^2AzH^2O^2 + H^2O^2.$$

La seconde réaction est :

$$C^2AzHO^2 + AzH^3 = C^2H^4Az^2O^2 \text{ (Dexter)}.$$

13° Par action du permanganate de potasse en solution acide sur le cyanure de potassium (E. Beaudrimont).

14° Béchamp l'a obtenu par l'oxydation des matières albuminoïdes. Plusieurs chimistes ont vainement tenté cette transformation, mais elle a été constatée par M. Ritter.

15° Elle se forme encore dans l'évaporation lente d'une solution d'acide cyanhydrique (Campani).

Ces procédés sont loin d'être les seuls, mais ils répondent à l'ensemble des conditions dans lesquelles l'urée se forme.

PRÉPARATION DE L'URÉE

Extraction de l'urée de l'urine. — 1° Pour retirer l'urée de l'urine, on évapore celle-ci en consistance sirupeuse au dixième de son volume primitif. Le vase contenant le liquide est placé dans l'eau froide ou dans un mélange réfrigérant; on y verse peu à peu, jusqu'à cessation de précipité, de l'acide azotique exempt de vapeurs nitreuses. Il se forme des cristaux d'azotate d'urée colorés en brun, on les fait égoutter sur un entonnoir; après les avoir étendus sur des doubles de papier à filtrer, on les place entre des briques poreuses, afin d'opérer une certaine pression. On dissout ce résidu pour le décolorer avec du charbon animal lavé; l'azotate est mis à recristalliser ou bien est traité directement pour en extraire l'urée. Pour cela, on redissout l'azotate dans l'eau; on ajoute du carbonate de potasse, de plomb ou de baryte (ce dernier est préférable), jusqu'à cessation de l'effervescence et que la liqueur soit neutre. On évapore au bain-marie à siccité et le résidu, traité par l'alcool bouillant, laisse insoluble l'azotate de la base employée et dissout toute l'urée.

La solution abandonne l'urée en cristaux après refroidissement ou après nouvelle évaporation.

2° Après avoir précipité l'urée de l'urine moyennement concentrée au moyen de l'acide azotique, on sépare le précipité, on le reprend par l'eau, et on décolore par addition d'un peu de permanganate de potasse. L'azotate étant recristallisé de nouveau, on le décompose avec du carbonate de baryte. Le produit de la réaction est évaporé à sec, et on reprend le résidu par l'alcool absolu.

3° Berzelius opère autrement : une liqueur contenant de l'urée, ou l'urine elle-même, est évaporée à sec, le résidu est traité par l'alcool absolu et la liqueur alcoolique évaporée ou distillée. Ce nouveau résidu est dissous dans le moins d'eau possible, décoloré par le noir animal et saturé par l'acide oxalique à la température d'environ 50 degrés. L'oxalate d'urée cristallise, on le décolore de nouveau par le noir animal et, finalement, on le décompose par le carbonate de chaux.

4° On réussit bien à décolorer l'azotate d'urée en distillant, en sa présence, un peu d'acide azotique et d'alcool (Millon).

On peut encore décolorer l'urée impure par l'action de 0,5 partie d'eau et 0,10 partie d'acide azotique à chaud en ajoutant du chlorate de potasse pulvérisé (Roussin).

On peut obtenir le même résultat en ajoutant de l'azotate de cuivre ammoniacal et en évaporant (de Luna).

Procédé de Liebig. — Le procédé synthétique suivant permet d'obtenir de grandes quantités d'urée.

On prépare d'abord du cyanate de potasse en chauffant sur une pelle, puis en allumant avec un charbon un mélange de 200 parties de ferrocyanure de potassium bien sec et légèrement grillé avec 100 parties de bioxyde de manganèse sec et pulvérisé. Ce mélange brûle peu à peu comme de l'amadou. Après refroidissement, on traite la masse par de l'eau froide qui dissout le cyanate de potasse et la solution est mélangée avec du sulfate d'ammoniaque.

Ordinairement, il se forme aussitôt un précipité abondant de sulfate de potasse; on décante la liqueur surnageante et on la fait évaporer au bain-marie. Il dépose de nouveau du sulfate de potasse que l'on enlève. On évapore alors jusqu'à siccité complète les liqueurs décantées et le résidu est traité par de l'alcool à 90 degrés bouillant, qui dissout seulement l'urée.

Ce procédé donne un rendement en urée égal au tiers à peu près du ferrocyanure de potassium employé.

Les formules suivantes représentent les réactions :

$$4(K^2FeCy^3) + 57\,MnO^2 = 2\,Fe^2O^3 + 19\,Mn^3O^4 + 8\,KOCyO + 8\,CO^2 + 4\,Az.$$

La solution de cyanate de potasse en présence du sulfate d'ammoniaque donne du sulfate de potasse et du cyanate d'ammoniaque, qui, par une douce chaleur, se transforme en urée :

$$KO.CyO + AzH^4O.SO^3 = KO.SO^3 + AzH^4O.CyO,$$

qui se transforme en $C^2H^4Az^2O^2$.

Modifications apportées au procédé de Liebig. — 1° M. Haenle, dans le but d'augmenter le rendement, modifie comme il suit le procédé Liebig : on prend 16 parties de ferrocyanure de potassium que l'on déshydrate de manière à réduire son poids de deux parties, puis on le mélange intimement avec 7 parties de bioxyde de manganèse bien choisi, réduit en poudre et passé au tamis. Après calcination et épuisement par l'eau, on ajoute 10 parties 1/4 de sulfate d'ammoniaque. On obtient ainsi jusqu'à 6 parties d'urée pure, la théorie en indiquant 9.

2° M. Clemm fait fondre 8 parties de ferrocyanure de potassium et 3 parties de cyanure de potassium contenant du carbonate; il laisse un peu refroidir et introduit peu à peu dans la masse fluide 15 parties de minium en agitant constam-

ment. Quand tout l'oxyde métallique est ajouté, on donne encore un coup de feu, on agite bien et on laisse refroidir. On n'a plus qu'à suivre le procédé Liebig, c'est-à-dire dissoudre 8 parties de sulfate d'ammoniaque dans les dernières eaux de lavage de la masse et ajouter cette dissolution à celle du cyanate de potasse. Avec 8 parties de ferrocyanure de potassium sec on obtient ainsi 4 à 5 parties d'urée.

3° M. Carey Lea, ayant observé qu'avec la proportion donnée par Liebig la liqueur renferme toujours du cyanure de potassium, essaya une oxydation plus complète en employant la méthode suivante : 850 grammes de ferrocyanure de potassium bien desséché sont mélangés avec 318 grammes de carbonate de potasse calciné et fondus ensemble dans un vase de fer. La température étant un peu abaissée, on ajoute 1900 grammes de minium par portions de 300 à 400 grammes, à intervalles d'environ dix minutes, pendant lesquelles on remue la masse qui doit être maintenue en fusion. Tout le minium étant ajouté, on laisse le vase sur le feu une demi-heure pour que la réaction puisse s'achever. On chauffe en tout pendant quatre heures. De cette manière, tout le cyanure se transforme. On termine comme dans le procédé Liebig et on obtient, avec les proportions indiquées, environ 500 grammes d'urée.

Procédé Williams. — Williams substitue le cyanate de plomb au cyanate de potasse. Il prend du cyanure de potassium, le fond et, le maintenant en fusion, y ajoute peu à peu du minium en évitant la surélévation de température. Après refroidissement, il traite la masse pulvérisée par l'eau froide, et décompose le liquide filtré par l'azotate de baryte; le carbonate produit est à son tour séparé par filtration, et la liqueur additionnée d'azotate de plomb fournit le cyanate de plomb pur. Pour préparer l'urée, il suffit de faire digérer à une douce chaleur, dans une quantité d'eau convenable, des équivalents égaux de cyanate de plomb et de sulfate d'ammoniaque.

Préparation rapide d'une petite quantité d'urée. — Pour préparer rapidement l'urée, quand la quantité à obtenir peut être relativement faible, on sature à froid une solution aqueuse d'ammoniaque d'oxysulfure de carbone $C^2O^2S^2$, et on agite la solution avec du carbonate de plomb en suspension dans l'eau Schmidt).

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

En une solution aqueuse et pure l'urée cristallise ordinairement en longs prismes aplatis ; mais, lorsqu'on abandonne à l'évaporation spontanée les eaux mères alcooliques provenant du traitement du cyanate d'ammoniaque, et contenant encore quelque impuretés, on obtient l'urée en prismes quadratiques terminés par les faces de l'octaèdre. On observe aussi des cristaux terminés par une ou deux facettes obliques.

A l'état de pureté, l'urée n'est pas déliquescente, les cristaux ne contiennent pas d'eau de constitution ; cependant ceux qui affectent la forme d'aiguilles

soyeuses absorbent l'eau dans une atmosphère humide, car chauffés à 100 degrés ils perdent 3 à 4 pour 100 de leur poids.

L'urée pure est inodore, incolore; sa saveur est fraîche, légèrement piquante et amère; elle rappelle celle de l'azotate de potasse.

Sa densité est 1,30 (Bœdeker), 1,323 (Schröder).

L'urée est soluble dans 1 partie d'eau à 19 degrés; dans 15 parties d'alcool froid ($D = 0,816$), dans 1 ou 2 parties d'alcool bouillant; elle est soluble dans la glycérine; l'éther n'en dissout que des traces; il en est de même des essences.

La dissolution est sans action sur les réactifs colorés.

Pulvérisée et mêlée à certains sels, l'urée en sépare immédiatement l'eau de cristallisation; la masse devient tout à coup molle ou même liquide quand le sel contient beaucoup d'eau de cristallisation comme, par exemple, le sulfate de soude. Cette action est d'autant plus singulière que l'urée, nous l'avons vu, n'est point avide d'humidité.

Elle fond à 132 degrés, puis se décompose avec formation de plusieurs amides plus complexes.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

Il vient d'être dit que l'urée se décompose sous l'influence de la chaleur. Après avoir fondu à 132 degrés on constate, en effet, que vers 140 degrés elle répand des vapeurs blanches contenant de l'ammoniaque et du carbonate d'ammoniaque. Il y a formation de *biuret* ou *bicyanate d'ammoniaque :*

$$2(C^2H^4Az^2O^2) = AzH^3 + C^4H^5Az^3O^4.$$

Suivant la durée de l'opération, il peut se former, soit du biuret, soit de l'*acide cyanurique :*

$$3(C^2H^4Az^2O^2) = 3AzH^3 + C^6A^3Az^3O^6.$$

L'acide cyanurique peut lui-même régénérer de l'*acide cyanique :*

$$(C^2Az)^3O^6H^3 = 3C^2AzO^2H.$$

Enfin, une solution d'urée étendue de beaucoup d'eau peut supporter la température de l'ébullition sans décomposition sensible, tandis que dans le cas d'une solution très concontrée on observe un dégagement d'ammoniaque, la température s'élevant alors au-dessus de 100 degrés.

Chauffée en tube scellé, un peu au-dessus de 100 degrés, elle se décompose en s'emparant d'eau et donne ainsi de l'acide carbonique et de l'ammoniaque.

Cette fixation d'eau est facilement réalisée lorsqu'on chauffe l'urée avec des alcalis, ou avec des acides énergiques :

$$C^2H^4Az^2O^2 + 2KHO^2 = 2KOCO^2 + 2AzH^3.$$

Avec les alcalis, il y a formation du carbonate de la base employée et dégagement d'ammoniaque; avec les acides, au contraire, il y a formation d'un sel ammoniacal et dégagement d'acide carbonique :

$$C^2H^4Az^2O^2 + S^2O^6H^2O^2 = 2(AzH^4SO^3) + C^2O^4.$$

Ceci revient à dire que dans les deux cas, il y a formation de carbonate d'ammoniaque.

L'eau agit de même; ajoutons que, en tube scellé à 140 degrés, Bunsen et Pelouze ont constaté que la transformation était complète.

A la température ordinaire la même réaction se produit dans l'urine sous l'influence de divers ferments observés par MM. Jacquemart, Dumas, Pasteur, Van Tieghem, Schœnbein et Béchamp. Lehmann a attribué le phénomène à la matière colorante de l'urine, et Musculus a admis dans l'urine l'existence d'un ferment non organisé mais se rapprochant de la diastase.

On constate ce phénomène d'hydratation de l'urée dans l'urine, mais on remarque que les solutions aqueuses d'urée pure abandonnées à elles-mêmes ne se détruisent pas.

On en provoque facilement la décomposition en y ajoutant un peu du ferment de l'urine.

Le chlore et les hypochlorites décomposent la solution aqueuse d'urée. Il se forme de l'eau et volumes égaux d'acide carbonique et d'azote. Cette réaction qui commence à froid est complétée par une douce chaleur:

$$C^2H^4Az^2O^2 + 2HO + 6Cl = 6HCl + C^2O^4 + Az^2.$$
$$C^2H^4Az^2O^2 + 6MO.ClO = 6MCl + 4HO + C^2O^4 + Az^2.$$

Davy paraît avoir observé le premier cette décomposition de l'urée en volumes égaux de gaz carbonique et d'azote et Leconte a basé sur cette réaction un procédé de dosage.

Le brome en présence d'eau, les hypobromites alcalins, l'acide azotique chargé d'acide azoteux et l'azotate mercureux décomposent l'urée de même en eau, acide carbonique et azote.

Les hypobromites agissent plus rapidement à froid que les hypochlorites, et c'est pour cette raison que Knop en a indiqué l'emploi pour doser l'urée, mais la réaction n'est pas aussi simple que les formules la figurent, car on n'obtient point la totalité de l'azote.

L'action de l'acide nitrique nitreux, l'azotite de mercure en dissolution dans l'acide azotique ou l'azotate de mercure, ont servi de base au procédé Millon :

$$C^2H^4Az^2O^2 + O^6 = C^2O^4 + 2H^2O^2 + Az^2,$$

mais cette formule ne rend pas un compte exact de ce qui se passe; d'après M. Boymond la réaction doit être écrite comme il suit :

$$C^2H^4Az^2O^2 + AzHO^6 + AzO^3 = AzH^4O.AzO^5 + HO + C^2O^4 + Az^2,$$

c'est-à-dire qu'il y a formation d'ammoniaque. Claus a déterminé les conditions

de cette réaction : Si l'on opère à froid, avec 1 molécule d'acide azoteux et 2 molécules d'urée, il y a formation d'ammoniaque. Si la solution d'urée a été préalablement chauffée et qu'on y ajoute peu à peu l'acide azoteux, dans les mêmes proportions (soit 1 molécule d'urée et 2 d'acide azoteux), une moitié de l'urée se décompose d'abord entièrement, l'autre reste inaltérée; puis cette urée se décompose totalement et il n'y a pas d'ammoniaque dans le produit final de la réaction (Claus, *Bull. chim.*, t. XV, p. 200). Le chlore sec agissant sur l'urée fondue produit de l'acide cyanurique, de l'azote, du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'acide chlorhydrique (Wurtz).

L'acide chloreux réagit en solution aqueuse sur l'urée et donne un corps, cristallisant en grands prismes plats et très hygroscopiques, qui semble être une combinaison d'urée et de chlorure d'ammonium (Schiel., *Ann. der Chem. u. Phar.*, t. CXII, p. 73).

L'acide phosphorique anhydre décompose l'urée en donnant naissance à de l'acide cyanique et à du cyamélide.

L'ozone, d'après Gorup Besanez, est sans action sur l'urée pure; mais en présence des alcalis l'ozone est absorbé rapidement, il se dégage de l'ammoniaque et, après l'absorption, la liqueur ne renferme plus que du carbonate d'ammoniaque.

La solution d'urée en présence du permanganate de potasse, ce sel étant en excès et la liqueur étant très alcaline, abandonne tout l'azote de l'urée. Mais, si la quantité de permanganate est insuffisante, une partie de l'azote se transforme en acide azotique. Une solution de permanganate à 1/100e d'équivalent par litre est sans action sur l'urée, même à 100 degrés (Tiemann, Preusse, Langbein). L'urée possède des propriétés basiques faibles, elle se combine aux acides azotique, chlorhydrique, oxalique, phosphorique, etc... mais, elle ne se combine ni à l'acide lactique, ni à l'acide hippurique, ni à l'acide urique. Elle cristallise en effet sans altération dans l'acide lactique.

Les chlorures d'acides monobasiques se combinent à l'urée pour former des urées composées; c'est ainsi que le chlorure acétique et l'urée donnent de l'acétylurée ou acétyluréide et de l'acide chlorhydrique (Zinin) :

$$C^4H^3ClO^2 + C^2H^4Az^2O^2 = \underbrace{C^4H^2O^2(C^2H^4Az^2O^2)}_{\text{Acétylurée.}} + HCl.$$

La formule de ces corps est la même que celle qu'on obtiendrait en retranchant H^2O^2 d'un sel d'urée. On obtient les mêmes urées composées avec les anhydrides d'acides monobasiques.

L'oxychlorure de carbone $C^2O^2Cl^2$, qui dérive de l'acide carbonique, forme un diuréide :

$$C^2O^2Cl^2 + 2C^2H^4Az^2O^2 = C^2O^2(C^2H^4Az^2O^2)^2 + 2HCl.$$

Ces mêmes urées peuvent être formées par l'union avec des acides à fonction complexe ; il y a élimination d'eau. Ex. : le diuréide oxyglycollique :

$$C^4H^2O^6 + 2(C^2H^4Az^2O^2) = C^8H^6Az^4O^6 + 2H^2O^2.$$

Les alcools peuvent de même se combiner à l'urée, avec élimination d'eau. Ces combinaisons d'urée et d'alcools, ou d'urée et d'acides, moins de l'eau, constituent les urées composées et les uréides, sur lesquels nous aurons à nous arrêter longuement plus loin. Il en sera de même des combinaisons de l'urée avec les aldéhydes et les éthers.

L'urée chauffée à 100 degrés avec de l'alcool absolu et du sulfure de carbone, donne du gaz carbonique et du sulfocyanate d'ammoniaque (Fleury, Henry *Compt. rend.*, t. LIV, p. 519) :

$$2C^2H^4Az^2O^2 + 2CS^2 = C^2O^4 + 2(C^2Az.AzH^4.S^2).$$

Il se forme même du mercaptan.

A 110 degrés, l'urée et le sulfure de carbone donnent uniquement de l'oxysulfure de carbone et du sulfocyanate d'ammoniaque, s'il n'y a pas d'alcool en présence (Ladenburg, *Zeit. für Chem.*, 1869, p. 253).

La liste des produits complexes que peut donner l'urée en réagissant sur les composés organiques est presque indéfinie. Citons seulement quelques exemples de ce genre de réactions :

Les cyanhydrines des aldéhydes réagissent à la température ordinaire sur l'urée. On a :

$$R.C^2H^2O^2.C^2Az + C^2H^4Az^2O^2 = R.C^4H^4Az^2O^2.C^2Az + H^2O^2.$$

Les atomistes donnent à ce composé la formule de constitution suivante :

$$R.CH\begin{cases}CAz\\AzH.CO.AzH^2\end{cases} + H^2O.$$

Ces corps sont des nitriles; traités par les acides, à chaud, ils se transforment en acides correspondants, acides instables, perdant immédiatement une molécule d'eau. Les corps ainsi engendrés par transformation isomérique donnent des composés qui ne diffèrent des *pyrazols* de Knorr qu'en ce qu'on admet deux atomes d'azote en position méta, ces deux atomes dans les pyrazols étant supposés en ortho. Ces corps sont dits *métapyrazols*.

La cyanhydrine de l'aldéhyde cinnamique et l'urée donnent de l'uréide du nitrile phénylcrotonique.

La cyanhydrine de l'aldéhyde benzoïque donne l'uréide du nitrile phénylacétique.

La cyanhydrine de l'aldéhyde valérique donne dans certaines conditions de l'isobutylmétapyrazol.

D'après A. Sinner et J. Lifshütz (*Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XX, p. 2345, 2351, 2358; *Bull. chim.*, t. XLIX, p. 375, 377), la cyanhydrine du chloral et l'urée étant à poids égaux chauffées au bain de paraffine, et une température à 90 degrés étant maintenue jusqu'à ce que la masse, d'abord homogène, laisse déposer de petites aiguilles, il se dégage de l'acide cyanhydrique. Finalement, si l'on porte la température à 110 degrés, après refroidissement et traitement par l'eau alcalinisée, on a du trichloréthylidène diuréide.

La cyanhydrine du butylchloral et l'urée donnent du butyrochloral biuret. On a en même temps de la monochlorocrotonylurée.

A 150-160 degrés, 2 molécules d'urée et 1 molécule de phénylhydrazine ou de son chlorhydrate, dégagent de l'ammoniaque en donnant du *phénylsémicarbazide* $C^{12}H^5.AzH.AzH.C^2O^2.AzH^2$, fusible à 172 degrés.

Avec 3 molécules d'urée, de l'ammoniaque se dégage, et on a un composé que Pinner qualifie *urazol*. Les urazols répondent à une série de composés, et celui qui prend ici naissance est le *phénylurazol*. Il est en lamelles brillantes, fusibles à 262-263 degrés. C'est un corps stable (Pinner, *Ber.*, t. XX, p. 2358; *Bull. chim.*, t. XLIX, p. 379).

DÉTERMINATION DE LA PRÉSENCE DE L'URÉE.

En solution concentrée, l'urée, additionnée d'acide azotique ou d'acide oxalique, donne un précipité cristallin d'azotate ou d'oxalate d'urée, ces deux sels étant peu solubles.

Quand on ajoute sur un cristal d'urée une goutte d'une solution aqueuse concentrée de furfurol, puis une goutte d'acide chlorhydrique de densité 1,10, il se produit immédiatement une coloration violette intense, qui ne persiste que pendant quelques minutes (Schiff).

Essai de l'urée. — Les propriétés de l'urée permettent de la caractériser facilement; mais, comme on a rencontré dans le commerce de l'urée contenant accidentellement ou frauduleusement des substances étrangères, il peut être parfois nécessaire d'en vérifier la pureté. Avant toutes choses, par la calcination, l'urée ne doit laisser aucun résidu. Le résidu, s'il en reste un, peut être dû à de l'azotate de potasse, de baryte ou de plomb, ou à du chlorure de sodium. Mais ce premier essai ne permet de constater ni l'azotate, ni le chlorhydrate d'ammoniaque. L'acide azotique se constate, même en présence de l'urée, par la réaction de R. Desbassyns. Quant au chlore, on constate sa présence en additionnant une solution aqueuse et étendue d'urée d'un peu d'azotate d'argent : il précipite du chlorure d'argent si le produit à essayer contient soit du chlorure de sodium, soit du chlorhydrate d'ammoniaque.

DOSAGE DE L'URÉE.

Le dosage de l'urée a été étudié par de nombreux chimistes. Les procédés donnés sont tellement nombreux qu'il est impossible de songer à les indiquer tous. Il est cependant facile de ramener tous ces procédés, qui souvent ne diffèrent que par l'appareil utilisé dans le mode de dosage, à un nombre très limité. On ne considérera donc surtout ici que les réactions fondamentales et l'on s'efforcera de montrer les avantages et les inconvénients que présentent les unes ou les autres.

On a ordinairement à doser l'urée dans des conditions bien différentes; soit en solution aqueuse, la solution contenant uniquement de l'urée, ou de l'urée et des substances qui n'interviennent point dans les réactions; soit en solution en présence de corps qui peuvent modifier la réaction. Le dernier cas est applicable à l'urine et aux liquides extraits de l'organisme animal.

Dosage de l'urée en solution.

Si la solution ne contient aucune substance susceptible de modifier la réaction, il suffit d'appliquer une des réactions dégageant avec l'urée des produits gazeux dont la mesure est toujours facile. Il importe de tenir compte des réactions secondaires possibles et de les éviter en choisissant bien le mode de décomposition utilisée.

Dosage de l'urée dans des liquides animaux.

On a dosé surtout l'urée dans l'urine, puisque c'est principalement dans ce liquide qu'on la rencontre.

I. — DOSAGE PAR PRÉCIPITATION

1° On a dosé l'urée en la précipitant à l'état de nitrate ou d'oxalate.

Ces procédés sont inexacts à cause de la solubilité du sel formé et des transformations que peut apporter la chaleur qu'on ne prenait pas assez soin d'éviter en appliquant ces anciens procédés.

2° On forme une combinaison réellement insoluble. Tel est le *procédé de Liebig*. L'urée est précipitée par une solution de nitrate mercurique, qui donne des résultats exacts dans un liquide contenant environ 2 pour 100 d'urée. Si l'urée dépasse 2 pour 100, il faut un peu moins de solution mercurielle que la proportion ne l'indique; si elle ne s'élève pas à 2 pour 100, il en faut un peu plus. S'il existe, dans les liquides où l'on fait le dosage, du chlorure de sodium, les résultats sont encore modifiés.

Nous indiquons simplement le procédé volumétrique de Liebig et nous renvoyons pour les détails d'application aux traités d'analyse zoochimique (voy. Méhu, Gorup-Besanez, A. Gautier, Wurtz, *Dict.*, t. III, p. 594).

II. — DOSAGE PAR TRANSFORMATION EN SEL AMMONIACAL

On transforme l'urée en sel ammoniacal; dans le sel formé on dose l'ammoniaque. Tel est le principe des méthodes de Heintz et Ragsky, et de la méthode de Bunsen.

1° *Procédé de Heintz et Ragsky.* — Le principe de la méthode est le suivant : L'urée chauffée avec de l'acide sulfurique concentré se dédouble en gaz carbonique et ammoniaque en fixant une molécule d'eau. Cette méthode a été appliquée surtout au dosage de l'urée dans l'urine (voy. Gorup-Besanez, *Analyse zoochimique*).

Heintz conseille de traiter une petite quantité d'urine, 6 à 8 centimètres cubes, dépouillée de son acide urique, par environ 6 grammes d'acide sulfurique. On évapore doucement ce mélange jusqu'à ce qu'il s'établisse un dégagement gazeux; on évite toute projection et finalement on élève encore un peu la température. Le liquide filtré est évaporé à siccité, puis additionné d'acide chlorhydrique et de chlorure de platine. Le poids de chlorure de platine recueilli provient du sulfate d'ammoniaque formé par décomposition de l'urée, des sels ammoniacaux et des sels de potasse de l'urine. On y dose le platine.

Dans un second dosage on détermine le poids de chloroplatinate qui répond aux sels ammoniacaux et à la potasse : la différence est attribuable à l'urée.

2° *Procédé de Bunsen.* — On chauffe en tube scellé, comme l'a indiqué Bunsen, vers 240 degrés, le liquide contenant l'urée avec un excès de chlorure de baryum ammoniacal. Le carbonate d'ammoniaque qui se forme donne avec le chlorure de baryum un précipité de carbonate de baryte dont le poids est en rapport avec la quantité d'urée.

III. — DOSAGE PAR DÉCOMPOSITION PLUS OU MOINS COMPLÈTE DE L'URÉE EN SES ÉLÉMENTS

1° *Procédé de Millon.* — Ce chimiste a indiqué de décomposer l'urée par l'acide azoteux. Le réactif est une solution de nitrate mercureux acide, mêlé d'azotite. Les produits de la décomposition de l'urée sont de l'eau, du gaz carbonique et de l'azote.

A une douce chaleur des composés gazeux se dégagent; ils sont absorbés par de l'acide sulfurique, et l'acide carbonique formé est retenu dans un tube à potasse de Liebig. En multipliant par 1,3636 le poids de gaz carbonique fixé par la potasse, on a le poids d'urée.

2° *Procédé de Boymond* (procédé Millon modifié). — Boymond fait dissoudre 125 grammes de mercure dans 170 grammes d'acide azotique de densité 1,34. On chauffe un peu; on ajoute à la solution mercurielle son volume d'eau (on filtre si c'est nécessaire) et l'on obtient ainsi le réactif.

On l'utilise dans un appareil en verre ayant la forme d'un petit ballon à fond plat. Ce vase possède une ouverture que ferme un bouchon à l'émeri; cette ouverture est sur le côté du ballon. Au centre un petit entonnoir à robinet, placé sur le ballon et le fermant hermétiquement, permet de conserver la liqueur mercurielle en dehors du ballon; sur le côté un tube de sortie à deux boules contient une bouillie claire, formée par un mélange de sulfate ferreux et d'acide sulfurique.

Ce dernier tube peut être ou non muni d'un robinet.

Pour faire un dosage, il suffit de placer la liqueur mercurielle dans l'entonnoir central, à robinet, cet entonnoir étant fermé; de mettre le mélange de sulfate ferreux et d'acide sulfurique dans le tube spécial à deux boules. On introduit la liqueur qui renferme l'urée par la tubulure et l'on remet le bouchon. Dans ces conditions on pèse l'appareil sur une bonne balance d'analyses. Il suffit alors d'ouvrir le robinet de l'entonnoir central contenant le réactif et, la liqueur mercurielle s'écoulant dans le ballon, l'urée est décomposée. Quand la réaction s'arrête, on l'active en chauffant un peu, puis on fait passer lentement un courant d'air en aspirant par le tube à boules afin d'enlever tout le gaz carbonique. Après refroidissement, on pèse. La perte de poids est égale à celle de l'azote et de l'acide carbonique dégagés. En multipliant par 0,8333 on a le poids d'urée; ou encore on peut dire que 120 parties d'acide carbonique et d'azote répondent à 100 parties d'urée. Ce procédé donne des résultats plus exacts que les autres méthodes. Mais il ne faut point oublier avec l'urine, que, d'après certains chimistes, l'acide urique, l'acide hippurique, la créatine, la créatinine et peut-être des matières colorantes, interviennent dans la réaction. Pour d'autres elles sont sans influence. En tous cas il est toujours possible de les éliminer.

3° *Procédé Bouchard.* — C'est une modification du procédé Millon, modification donnant des résultats moins précis que le procédé de Boymond, mais d'une application plus commode (voy. Wurtz, *Dict.*, t. III, p. 595).

4° *Procédé à l'hypochlorite de soude* (procédé Leconte). — L'hypochlorite de soude, à excès de soude, décompose l'urée en eau, acide carbonique et azote. L'excès de soude retient l'acide carbonique. On chauffe à la fin de l'opération afin de décomposer complètement l'urée et l'on mesure le volume d'azote dégagé; or, $0^{gr},01$ d'urée devant fournir $3^{cc},7$ d'azote, on constate qu'en réalité il ne se dégage que $3^{cc},4$.

5° *Procédé à l'hypobromite de soude.* — Comme il fallait chauffer dans le procédé à l'hypochlorite, et qu'en réalité une méthode plus simple et plus rapide était désirable, Knop, au cours de ses recherches, constata que l'hypobromite de soude pouvait être employé sans chauffer. Presque simultanément M. Yvon indiquait aussi l'action de ce même réactif.

Certains analystes avancent que l'hypobromite dégage la totalité de l'azote de l'urée : en réalité il n'en est point ainsi.

La formule suivante représente la réaction avec l'hypochlorite de soude :

$$2\,C^2H^4Az^2O^2 + 3\,NaClO^2 + 2\,NaHO^2 = Az^2 + 2\,C^2AzNaO^2 + 3\,NaCl + 5\,H^2O^2.$$

En chauffant un peu, on dégage le restant de l'azote. Avec l'hypobromite la réaction est complète à froid; on a, non la totalité, mais la presque totalité de l'azote, car il se forme toujours un peu de cyanate.

Le gaz obtenu est de l'azote pur, puisque l'excès d'alcali libre retient tout le gaz carbonique formé.

Ce volume d'azote étant V à t°, on a le volume réel à zéro, V°, par la formule suivante :

$$V^{\circ} = V^{t} \frac{H - f}{(1 + \alpha t)\,760},$$

dans laquelle H représente la pression au moment de l'expérience, f la tension de la vapeur d'eau à la température où l'on opère, t la température, α le coefficient de dilatation des gaz.

Avec l'hypobromite de soude la réaction théorique est :

$$C^2H^4Az^2O^2 + 3\,NaBrO^2 + 2\,NaO = C^2Na^2O^6 + 3\,NaBr + 2\,H^2O^2 + Az^2.$$

Indiquons quelques-unes des conditions d'application de cette réaction :

Procédé de Huefner. — L'appareil est un tube de verre vertical, muni d'un robinet au quart de sa hauteur, de façon à diviser le tube en deux parties inégales. Le tube étant fermé à l'extrémité inférieure de la courte partie, celle-ci forme un espace clos quand le robinet est fermé. Par l'ouverture de la partie la plus longue on fixe, à l'aide d'un bon bouchon de caoutchouc, une petite cuvette de verre portant en dessous une ouverture dans laquelle s'adapte un tube.

On opère comme il suit : à l'aide d'un entonnoir allongé on emplit d'urine la capacité inférieure du tube : on ferme le robinet et on verse de l'hypobromite et de l'eau dans la partie longue, de l'eau salée dans la cuvette et dans une éprouvette graduée que l'on fixe sur l'extrémité du tube qui pénètre dans la cuve. On ouvre alors le robinet ; le mélange du liquide se fait peu à peu par suite de la différence des densités et l'azote se rend dans le haut de l'éprouvette. Du volume mesuré et corrigé on conclut au poids d'urée.

Ce procédé peut donner d'assez bons résultats, toujours au-dessous de la réalité, quand on opère sur des dissolutions d'urée; mais il ne saurait en être nécessairement de même quand on dose l'urée dans une urine. Dans ce dernier cas l'acide urique est très facilement attaqué par l'hypobromite, et la créatinine dégage de même son azote.

Il faut donc débarrasser l'urine de ces substances avant action de l'hypobromite.

Procédé Yvon. — L'appareil d'Yvon est un tube de verre de 40 centimètres de longueur, et d'un diamètre intérieur de 6 à 8 millimètres. Il est muni d'un robinet de verre placé au quart supérieur de sa longueur. Il est divisé en dixièmes de centimètre cube au-dessus et au-dessous de ce robinet. L'instrument plonge dans une éprouvette pleine de mercure.

Pour éviter la correction de température et de pression, Yvon opère comparativement avec une solution titrée d'urée. Il devient alors indifférent qu'une petite quantité d'urée donne du cyanate.

Quand on veut obtenir avec l'urine des résultats exacts, on sépare la créatinine

par le chlorure de zinc en solution alcoolique et l'acide urique par l'acétate de plomb; l'excès de plomb est ensuite précipité par le phosphate de soude.

Pour les appareils de Méhu, Regnard, Esbach, Buts, etc..., voyez les traités spéciaux, ces appareils ne modifiant en rien ce que la méthode présente de fondamental.

On trouvera des renseignements complémentaires sur cette question du dosage de l'urée non seulement dans les traités de zoochimie, de chimie animale ou biologique, mais on peut consulter les publications de E. Salkowski, dans le *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. IX, p. 719, et de Treskin dans le *Fresenius Zeits. für analyt. Chem.*, t. XI, p. 327.

Sels d'urée.

COMBINAISONS AVEC LES ACIDES

Les combinaisons de l'urée avec les acides minéraux ou organiques ont toutes une réaction acide; elles donnent l'urée quand on les traite par un carbonate alcalin et ensuite par l'alcool qui dissout l'urée. Les plus importantes sont l'azotate et l'oxalate.

CHLORHYDRATE D'URÉE.

$C^2H^4Az^2O^2.HCl$.

Ce sel se produit lorsqu'on fait passer du gaz chlorhydrique sec sur de l'urée; celle-ci fond et absorbe le gaz chlorhydrique. La réaction est accompagnée d'un dégagement de chaleur; le chlorhydrate d'urée est alors sous la forme d'une huile jaunâtre qui se solidifie au bout de peu de temps. Ce sel est décomposé par l'eau et déjà par l'air humide en donnant de l'acide cyanurique et du sel ammoniac : il se sépare brusquement en ces deux mêmes corps si on le chauffe à 145 degrés (Erdmann et Krutzsch).

AZOTATE D'URÉE.

$C^2H^4Az^2O^2.AzHO^6$.

Ce sel a été étudié par Cruikshank, Fourcroy et Vauquelin; puis par Proust, Thénard et Lecanu.

La formule véritable et la composition furent déterminées par Regnault. Marchand crut à l'existence d'un azotate acide qui aurait été $C^2H^4Az^2O^2,2AzO^6H$, et même à celle d'un azotate intermédiaire ; mais les travaux de Heintz, de

Fehling et de Werther confirmèrent l'exactitude de la formule $C^2H^4Az^2O^2.AzO^6H$ donnée par Regnault.

Préparation. — On le prépare en ajoutant à une solution d'urée, peu à peu et jusqu'à cessation de précipité, de l'acide azotique pur et surtout exempt de produits nitreux.

Le vase où se fait le mélange doit être refroidi. L'azotate d'urée se sépare sous forme de prismes et plus souvent de lamelles et d'écailles blanches brillantes. On décante l'excès de liquide, on fait égoutter les cristaux et on les dessèche à l'air libre.

Propriétés. — L'azotate d'urée est inaltérable à l'air, à la température ordinaire; il rougit fortement le tournesol; est peu soluble dans l'eau et l'alcool; moins soluble encore quand l'eau contient de l'acide azotique. Il en est de même pour l'alcool. Cette propriété a servi de base à un procédé de dosage de l'urée.

L'acide oxalique précipite une solution concentrée d'azotate d'urée, l'oxalate d'urée étant moins soluble que l'azotate.

Quand on évapore au bain-marie une solution d'azotate d'urée, elle se concentre jusqu'à un certain point sans modification, puis une quantité considérable de bulles gazeuses se dégagent et après refroidissement on remarque que la cristallisation est tout à fait différente de celle de l'azotate d'urée. Si la transformation a été complète, on ne retrouve plus d'azotate d'urée, mais un mélange d'urée libre et d'azotate d'ammoniaque. La moitié de l'urée disparaît : on peut traduire cette transformation par l'équation suivante :

$$2(C^2H^4Az^2O^2.AzO^6H) = AzH^4O.AzO^5 + C^2H^4Az^2O^2 + 2CO^2 + Az + AzO + H^2O^2.$$

A 140 degrés l'azotate d'urée donne un mélange de deux volumes de gaz carbonique et d'un volume d'oxyde d'azote, en même temps qu'il reste de l'azotate d'ammoniaque et de l'urée (Pelouze):

$$4[C^2H^4Az^2O^2.AzHO^6] = 2C^2O^4 + Az^2O^2 + 2C^2H^4Az^2O^2 + 3Az(AzH^4)O^6.$$

Il se forme en outre un peu d'acide cyanurique (Wiedemann).

Si à une solution d'azotate d'urée on ajoute du zinc, il se produit une vive effervescence et le liquide s'échauffe en même temps qu'il y a un dégagement gazeux. Millon ne signale que la production d'azote et ajoute que l'acide azotique est détruit; mais M. Boymond, ayant repris l'étude de cette réaction, arrive à conclure que, par l'action du zinc en présence de l'eau, l'azotate d'urée produit des volumes égaux d'azote et d'acide carbonique. Il y a formation d'ammoniaque dans la liqueur.

M. G. Bouchardat en ajoutant du zinc et de l'acide chlorhydrique à l'azotate d'urée obtient des volumes égaux d'azote et d'acide carbonique. Il prit cette réaction comme base d'un procédé de dosage de l'urée.

SULFATE D'URÉE.

Le sulfate d'urée s'obtient, d'après MM. Cap et Henry, en chauffant légèrement un mélange de 100 parties d'oxalate d'urée, 125 parties de sulfate de chaux cristallisé et un peu d'eau.

On traite le produit de la réaction par de l'alcool, on évapore le liquide filtré et on obtient des cristaux grenus ou des aiguilles d'une saveur fraîche et piquante.

Ces cristaux grenus et ces aiguilles ont été considérés par Cap et Henry comme du sulfate d'urée; mais on ne saurait considérer d'une manière indubitable ces cristaux comme du sulfate d'urée.

PHOSPHATES D'URÉE.

On connaît deux phosphates d'urée :

1° $C^2H^4Az^2O^2.PhO^8H^3$. — Lehmann a retiré ce sel de l'urine d'un porc. On l'obtient en traitant l'urée par l'acide phosphorique dans les proportions voulues et en évaporant à un petit volume le produit de la réaction. —Les cristaux sont de gros prismes rhombiques droits bien formés, facilement solubles dans l'eau, mais non déliquescents. Leur formule est $C^2H^4Az^2O^2.PhO^8H^3$.

2° On peut obtenir un autre phosphate d'urée en évaporant à l'air un mélange d'acide phosphorique et d'urée en solution, cette dernière étant en excès. Le sel obtenu dans ce dernier cas a pour formule $3C^2H^4Az^2O^2.2PhO^8H^3$.

Le premier sel chauffé dégage du gaz carbonique, de l'ammoniaque et laisse de l'acide métaphosphorique. Le sulfate de magnésie et l'azotate d'argent donnent avec lui un précipité en présence d'ammoniaque (Birnbaum, Schmeltzer).

COMBINAISONS DE L'URÉE AVEC LES ACIDES ORGANIQUES

TRICHLORACÉTATE D'URÉE.

$C^2H^4Az^2O^2.C^4HCl^3O^4$.

Ce sel, formé au moyen de l'urée et de l'acide trichloracétique, cristallise dans l'alcool absolu en cristaux plats (Clermont).

OXALATE D'URÉE.

Oxalate neutre, $2C^2H^4Az^2O^2,C^4H^2O^8$. — Ce sel contient 57,18 pour 100 d'urée. Avec l'azotate, c'est le plus important des sels d'urée.

Il a été étudié par Berzelius, puis par Regnault, qui lui a assigné la formule donnée ci-dessus.

Marchand paraît avoir reconnu d'une manière certaine que la combinaison qui se sépare d'une dissolution renferme six équivalents d'eau. Ce sel chauffé de 100 à 110 degrés devient $(C^2H^4Az^2O^2)^2.C^4H^2O^8$.

Préparation. — On prépare l'oxalate d'urée en ajoutant une solution d'acide oxalique à une solution concentrée d'urée. Il se précipite sous forme de lamelles minces et allongées, de prismes ou de poussière blanche d'aspect cristallin.

Propriétés. — Sel cristallisé, en prismes ou en tables monocliniques, franchement acide. Il exige pour se dissoudre 23 parties d'eau à 15 degrés et bien moins d'eau bouillante; sa solution, saturée à froid, est en partie précipitée par un excès d'acide oxalique. Il se conduit donc comme l'azotate d'urée qui est plus soluble dans l'eau que dans l'eau contenant en excès d'acide azotique. Il se dissout dans 60 p. 5 d'alcool (D. $=$ 0, 833) à 16 degrés, et n'est qu'un peu plus soluble dans l'alcool bouillant.

En présence d'oxalates alcalins il forme des sels doubles, plus solubles dans l'eau que l'oxalate d'urée.

Par la distillation sèche il donne du gaz carbonique, de l'ammoniaque et de l'acide cyanurique.

M. G. Bouchardat, étudiant cette même décomposition, a constaté qu'il se produisait de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, des acides formique et cyanhydrique, de l'oxalate d'ammoniaque et de l'urée; à température plus élevée, du carbonate d'ammoniaque, de l'acide cyanique et de l'acide cyanurique.

Berzelius a proposé d'employer l'oxalate d'urée à la préparation de l'urée en le décomposant par du carbonate de chaux pulvérisé, en présence d'eau ou d'alcool. L'oxalate de chaux formé reste mêlé à l'excès de carbonate de chaux et l'urée devenue libre reste dissoute dans l'eau bouillante ou dans l'alcool d'où elle se sépare en cristaux par refroidissement.

A l'oxalate d'urée se rattachent deux composés dont l'étude présentera un grand intérêt : l'un est l'acide oxalurique, c'est-à-dire un bioxalate, oxalate acide d'urée, moins une molécule d'eau; l'autre est l'acide parabanique, ou oxalate acide d'urée, moins deux molécules d'eau.

$C^2H^4Az^2O^2.C^4H^2O^8 = \ldots\ldots$ Oxalate acide d'urée.
$C^2H^4Az^2O^2.C^4H^2O^8 - H^2O^2 =$ Acide oxalurique $C^6H^4Az^2O^8$.
$C^2H^4Az^2O^2.C^4H^2O^8 - 2H^2O^2 =$ Acide parabanique $C^6H^2Az^2O^6$.

Oxalate acide, $C^2H^4Az^2O^2, C^4H^2O^8 + H^2O^2$. — Liubawin a obtenu aussi l'oxalate acide d'urée (*Ann. der Chem. u. Phar.*, suppl., t. VIII, p. 83). Ce sel est en cristaux difficilement solubles dans l'eau froide et plus solubles dans l'eau bouillante.

SUCCINATE D'URÉE.

$2C^2H^4Az^2O^2.C^8H^6O^8$.

Ce sel neutre est en prismes monocliniques, fusibles à 145 degrés.

Citons simplement les sels suivants :
Fumarate d'urée, $2C^2H^4Az^2O^2.C^8H^4O^8$. — Il cristallise en prismes.

Maléates d'urée. — Le sel neutre $2C^2H^4Az^2O^2.C^8H^4O^8$, et le sel acide $C^2H^4Az^2O^2.C^8H^4O^8$, cristallisent le premier en prismes monocliniques et le second en prismes semblalbes, courts et épais.

Malate d'urée, $C^2H^4Az^2O^2,C^8H^6O^{10}$. — Sel en tables monocliniques à six pans.

Tartrate neutre d'urée, $2C^2H^4Az^2O^2,C^8H^6O^{12}$. — Il est en prismes rhombiques à six pans.

Tartrate acide, $C^2H^4Az^2O^2,2C^8H^6O^{12}$. — Un sel de cette formule a été obtenu par Hlasiwetz.
Hlasiwetz et Loschmidt ont préparé, le premier un *citrate monouréique* et le second un *citrate biuréique* en prismes clinoédriques à six pans.

CYANURATE D'URÉE.

Éq... $C^2H^4Az^2O^2.(C^2AzHO^2)^3$.
At... $CH^4Az^2O.C^3H^3Az^3O^3$.

Formation. — Ce sel se forme : 1° par action de l'anhydride phosphorique sur l'urée, mais il s'en forme peu (Weltzien);

2° En faisant réagir l'urée et l'amide cyanurique (Kodweiss, Wiedemann). On fait bouillir une solution d'urée avec cet acide ;

3° Quand on fait passer des vapeurs d'acide cyanique dans de l'urée fondue;

4° Quand on traite le biuret par le gaz chlorhydrique à 160-170 degrés (Finckh).

Propriétés. — Il cristallise en aiguilles très petites. Rapport des axes $a : b : c = 0{,}9639 : 1 : 17433{,}8$.
Les acides précipitent, de la solution, de l'acide cyanurique.

Tous les acides organiques ne se combinent point à l'urée. On a obtenu picrate d'urée ; mais il ne se forme ni acétate, ni lactate, ni tannate, ni hippurate, ni valérianate, ni cinnamate.

COMBINAISONS DE L'URÉE AVEC LES OXYDES

Combinaisons d'urée et d'oxyde de mercure. — Les combinaisons de l'urée et de l'oxyde de mercure ont été étudiées par Liebig et Werther. Elles sont au nombre de trois :

$$C^2H^4Az^2O^2.2\,HgO.$$
$$— \quad 3\,HgO.$$
$$— \quad 4\,HgO.$$

a. La première, $C^2H^4Az^2.2\,HgO$, se forme lorsqu'on ajoute peu à peu de l'oxyde de mercure à une solution d'urée chauffée à une température voisine de 100 degrés.

Après vingt-quatre heures, la liqueur filtrée dépose des croûtes cristallines renfermant 2 équivalents d'oxyde de mercure pour 1 d'urée. Il est difficile d'obtenir cette combinaison complètement exempte de cyanate de mercure.

b. $C^2H^4Az^2O^2.3\,HgO$. — Se forme lorsqu'on ajoute du bichlorure de mercure à une solution d'urée renfermant de la potasse caustique.

Le précipité gélatineux qu'on obtient se transforme dans l'eau bouillante en une poudre grenue jaune clair, jaune rougeâtre après dessiccation, susceptible de détoner par la chaleur.

c. $C^2H^4Az^2O^2.4\,HgO$. — Si à une solution alcaline d'urée on ajoute de l'azotate mercurique, il se forme un précipité blanc un peu moins gélatineux que la combinaison précédente. Comme $C^4H^4Az^2O^2.3\,HgO$, il devient grenu à l'ébullition.

Le même précipité blanc se forme encore quand on neutralise de temps à autre, par une solution alcaline, le mélange d'urée et d'azotate mercurique. L'acide devenu libre se combine à l'alcali et, lorsque toute l'urée est précipitée, la teinte devient jaune, parce qu'il précipite alors de l'oxyde ou un sous-azotate de mercure. A ce moment, le liquide filtré ne contient plus d'urée.

C'est sur cette réaction que Liebig a fondé sa méthode de dosage de l'urée.

Combinaison d'urée et d'oxyde d'argent. — Lorsqu'on ajoute à une solution aqueuse et chaude d'urée de l'oxyde d'argent récemment précipité, il se forme une poudre qui, examinée au microscope, est composée de cristaux transparents. Liebig leur attribue la formule $C^2H^4Az^2O^2.3\,AgO$; mais M. Mulder fait remarquer que la quantité d'argent contenue dans ce composé concorde aussi bien avec la formule $C^2H^2Ag^2Az^2O^2$, qui serait un dérivé diargentique de l'urée. Il s'obtient par action de la soude sur une solution d'urée et d'azotate d'argent.

Ces composés chauffés se décomposent avec incandescence, laissent un résidu de cyanure d'argent et, finalement, d'argent métallique.

COMBINAISONS DE L'URÉE AVEC LES SELS

L'urée peut se combiner avec les sels. Ces combinaisons sont peu stables et ne paraissent s'obtenir qu'avec les sels dont la solubilité dans l'eau ou l'alcool diffère peu de celle de l'urée. Toutefois l'affinité de l'urée pour ces sels est telle qu'on peut les faire bouillir sans les décomposer ; l'acide azotique ou l'acide oxalique ne s'emparent même pas de l'urée. Ces composés ont été étudié par Dumas, Werther, Liebig, Piria, Dessaigne, Neubauer, Kœrner, Robin et Verdeil. Werther surtout a décrit avec soin ces combinaisons.

Chlorhydrate d'ammoniaque et d'urée, $C^2H^4Az^2O^2.AzH^4Cl$. — Lorsqu'on fait dissoudre équivalents égaux de sel ammoniac et d'urée, il cristallise, par évaporation d'abord, du sel ammoniac. Si l'on enlève ces premiers cristaux, il s'en forme d'autres qui contiennent alors 1 équivalent d'urée pour 1 de sel ammoniac; ceci revient à dire qu'on obtient le chlorhydrate d'ammoniaque et d'urée quand il existe dans les liqueurs un excès d'urée. Aussi suffit-il, pour obtenir immédiatement du chlorhydrate d'ammoniaque et d'urée, de dissoudre ensemble 2 équivalents d'urée pour 1 de sel ammoniac. Ce sel est très stable en présence d'un excès d'urée, tandis que pur il est partiellement décomposé par l'eau.

Le procédé le plus avantageux pour l'obtenir consiste à évaporer de l'urée fortement acidulée par l'acide chlorhydrique (Dessaigne).

Cette combinaison d'urée chauffée au bain de sable donne facilement, lorsqu'elle est sèche, de l'acide cyanique.

Chlorhydrate d'ammoniaque et d'urée et chlorhydrate d'urée,

$$2(AzH^4Cl.C^2H^4Az^2O^2) + C^2H^4Az^2O^2.HCl.$$

Ce sel se forme par action d'une solution d'urée sur l'hypochlorite de soude et sur un lait de chaux (Beckmann); ou mieux encore, on l'obtient en mélangeant une solution d'urée avec une solution de soude caustique et dirigeant dans ce liquide un courant de chlore, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'azote.

On détruit ensuite l'excès d'hypochlorite par un peu d'ammoniaque, on évapore à siccité et l'on reprend le résidu par un mélange d'alcool et d'éther (Beckmann).

On obtient de grosses lames cristallines, fort solubles, dégageant de l'ammoniaque par la potasse et donnant un précipité d'azotate d'urée par l'acide azotique.

Chlorure de sodium et d'urée, $C^2H^4Az^2O^2.NaCl + H^2O^2$. — Une solution saturée d'équivalents égaux de sel marin et d'urée, abandonne par évaporation des prismes obliques rhomboïdaux brillants ou des octaèdres. Ces cristaux sont

légèrement déliquescents, fondent à 60-70 degrés, sont fort solubles dans l'eau. Leur solution aqueuse concentrée, additionnée de 10 à 12 volumes d'alcool absolu, ne précipite pas par l'acide azotique; tandis que la même solution, exempte d'alcool, est presque complètement précipitée par l'acide azotique. L'acide oxalique donne à la longue des cristaux d'oxalate de soude; puis, la liqueur se concentrant par évaporation, il cristallise de l'oxalate d'urée.

Azotate de soude et d'urée, $C^2H^4Az^2O^2.NaO.AzO^5 + H^2O^2$. — Se forme par le mélange de solution bouillante d'urée et d'azotate de soude. Par le refroidissement, il se sépare des cristaux prismatiques, fusibles à 35 degrés, décomposables à 140 degrés. La solution aqueuse de ce sel ne précipite ni par l'acide azotique ni par l'acide oxalique.

Azotate de chaux et d'urée, $3C^2H^4Az^2O^2.CaOAzO^5$. — Une solution aqueuse, ou mieux alcoolique d'azotate de chaux et d'urée, laisse déposer par évaporation dans le vide sulfurique des cristaux brillants de la formule indiquée ici. Ils sont déliquescents. La solution n'est précipitée ni par l'acide azotique ni par la potasse, mais bien par le carbonate potassique qui forme du carbonate de chaux. L'acide oxalique donne de l'oxalate de chaux et de l'oxalate d'urée.

Azotate de magnésie et d'urée, $2C^2H^4Az^2O^2.MgOAzO^5$. — Un mélange de solution d'azotate de magnésie et d'urée dans l'alcool absolu abandonne dans le vide de gros prismes clinorhombiques brillants, fusibles à 85 degrés.

Ce sel n'est pas décomposé lorsqu'on porte la solution à l'ébullition. L'acide oxalique, même en excès, ne sépare point l'acide azotique.

La potasse ne donne pas de précipité, tandis qu'il s'en forme un si elle est carbonatée.

Chlorure de strontium et d'urée. — Combinaison extrêmement déliquescente.

Chlorure de cadmium et d'urée, $C^2H^4Az^2O^2.2CdCl$. — Ce sel cristallise en aiguilles extrêmement solubles dans l'eau et très peu solubles dans l'alcool absolu.

Chlorure de zinc et d'urée, $2C^2H^4Az^2O^2.2ZnCl$. — Cristaux très hygrométriques.

Chlorure de cuivre et d'urée, $2C^2H^4Az^2O^2.Cu^2Cl^2$. — Petits cristaux bleus, solubles dans l'eau en abandonnant un précipité blanchâtre.

Chlorure de mercure et d'urée, $C^2H^4Az^2O^2.2HgCl$. — On mélange des solutions alcooliques bouillantes d'urée et de bichlorure de mercure. Il se forme des cristaux aplatis, fusibles vers 126-124 degrés.

L'acide azotique, l'acide oxalique ne précipitent pas l'urée de cette combinaison, mais l'eau bouillante la décompose.

Les chlorures de potassium et d'urée, de baryum et d'urée ne paraissent pas, d'après Werther, pouvoir se préparer.

Azotates de mercure et d'urée. — Liebig a obtenu trois combinaisons :

1° $C^2H^4Az^2O^2.AzO^6.H.2HgO$;
2° $C^2H^4Az^2O^2.AzO^6.H.3HgO$;
3° $C^2H^4Az^2O^2.Az^2O^6H.4HgO$.

Lorsqu'on ajoute du nitrate mercurique à une solution d'urée, il se forme un précipité blanc et floconneux contenant du nitrate d'urée et de l'oxyde de mercure. La composition du précipité varie avec les quantités de substances employées, mais l'analyse indique qu'il contient l'acide azotique et l'urée dans la proportion voulue pour former du nitrate d'urée et des quantités variables d'oxyde de mercure. Traité par l'acide cyanhydrique ou par l'acide azotique à chaud, il s'y dissout sans altération, et la solution donne par la potasse un précipité blanc.

1° $C^2H^4Az^2O^2.AzHO^6.2HgO$. — Obtenu en versant une solution d'azotate d'urée dans une solution d'azotate de mercure de concentration moyenne et additionnée d'acide azotique, jusqu'à production d'un trouble léger. On filtre, on abandonne vingt-quatre heures au repos, il se sépare des croûtes dures et cristallines composées de cristaux rectangulaires. L'eau bouillante les détruit en formant du nitrate d'urée et $C^2H^4Az^2O^2AzHO^6.4HgO$.

2° $C^2H^4AzHO^6.3HgO$. — Une solution d'urée, à laquelle on ajoute une solution étendue de nitrate mercurique, donne un précipité qui, chauffé à 40 ou 50 degrés, se transforme en paillettes hexagonales. Mais les paillettes hexagonales restent souillées par leur mélange avec les deux autres sels à 2HgO et à 4HgO. A l'état de pureté, les paillettes hexagonales paraissent contenir 3HgO.

3° $C^2H^4Az^2O^2.AzHO^6.4HgO$. — On précipite à chaud une solution d'urée avec une solution très étendue de nitrate mercurique. On abandonne le précipité dans la liqueur : c'est une poudre blanche, composée de petites aiguilles partant du centre commun.

L'azotate mercureux est en partie réduit à l'état métallique par une solution d'urée.

Azotates d'argent et d'urée, $C^2H^4Az^2O^2.AgO.AzO^5$ et $C^2H^4Az^2O^2.2AgO.AzO^5$.

Le premier, $C^2H^4Az^2O^2.AgO.AzO^5$, s'obtient en prismes clinorhombiques par le mélange de solutions concentrées d'équivalents égaux d'azotate d'argent et d'urée.

Ces cristaux sont solubles dans l'alcool, l'eau froide et l'eau chaude, sans décomposition ; mais, si l'on maintient une solution aqueuse de ce sel à l'ébullition, elle se décompose en donnant du cyanate d'argent et de l'azotate d'ammoniaque :

$$C^2H^4Az^2O^2.AgO.AzO^5 = C^2AzAgO^2 + AzH^4O.AzO^5.$$

L'acide azotique décompose partiellement ce sel pour donner de l'azotate d'urée; l'acide oxalique le décompose.

Le second, $C^2H^4Az^2O^2.2AgO.AzO^5$, s'obtient en évaporant dans le vide des solutions où l'on a pris soin de mettre plus d'azotate d'argent que d'urée (2 à 3 équivalents d'azotate d'argent pour 1 d'urée). Il se dépose d'abord des prismes clinorhombiques, c'est la combinaison $C^2H^4Az^2O^2.AgO.AzO^5$, puis des prismes orthorhombiques de formule $C^2H^4Az^2O^2.2AgO.AzO^5$.

Chlorures d'or et d'urée. (α) $C^2H^4Az^2O^2.HCl.Au^2Cl^3 + H^2O^2$. — Prismes rouge orangé, ou aiguilles, très solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

(β) $2C^2H^4Az^2O^2.HCl.Au^2Cl^3$. — Fines aiguilles jaunes, extrêmement solubles dans l'eau, même à froid, solubles dans l'alcool et peu solubles dans l'éther (Heintz).

Chlorure de platine et d'urée, $(C^2H^4Az^2O^2.HCl)^2PtCl^4 + 2H^2O^2$. — Cristaux jaunes, renfermant 2 molécules d'eau, et très hygrométriques, solubles dans l'eau et dans l'alcool absolu, insolubles dans l'éther (Heintz).

Chlorure de palladium et urée, $2C^2H^4Az^2O^2.Pd^2Cl^2$.— Ce corps précipite quand on additionne de l'urée d'une solution acide de chlorure de palladium (Dreschel).

C'est une poudre cristalline jaunâtre foncé; peu soluble dans l'eau froide, insoluble dans une solution d'urée concentrée et insoluble dans l'alcool anhydre.

COMBINAISON DE L'URÉE AVEC UN CARBIMIDE

ÉTHYLCARBIMIDE.

Éq... $C^{14}H^{14}Az^4O^6$.
At... $2C^2H^5.AzCO + CH^4Az^2O$.

Formation. — Ce composé, simple produit d'addition, se forme quand on chauffe l'éther éthylisocyanique, deux molécules, et l'urée, une molécule, à 100 degrés (Hofmann).

Propriétés. — Corps cristallisant en houppes soyeuses et brillantes, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante, l'éther et l'alcool. Les solutions alcalines le dissolvent bien à froid et le décomposent à chaud en gaz carbonique, ammoniaque et éthylamine.

COMPOSÉ ISOMÉRIQUE AVEC L'URÉE

ISURET.

Éq... $C^2H^4Az^2O^2$.

At... $CH^4Az^2O = CH\begin{cases} AzH \\ AzH.OH. \end{cases}$

Syn. — *Isurétine; Méthénylamidoxime.*

L'isuret est isomère avec l'urée. On peut le considérer comme un dérivé du cyanogène, l'urée étant regardée comme un dérivé de l'acide carbonique, ou plutôt de l'acide carbamique.

Préparation. — On l'obtient en ajoutant à une solution alcoolique d'hydroxylamine de l'acide cyanhydrique, en maintenant pendant quarante-huit heures à la température ordinaire, ou même à une température de 35 à 40 degrés, puis en évaporant à 40-50 degrés (Lossen, Schifferdecker) :

$$AzH^3O^2 + C^2AzH = C^2H^4Az^2O^2.$$

Par évaporation, le liquide concentré dépose de gros cristaux qu'on purifie en les dissolvant dans l'alcool chaud et en laissant recristalliser par évaporation spontanée.

Propriétés. — L'isurétine est en gros cristaux nets, qui n'ont aucune ressemblance avec l'urée; parfois, elle peut être en petits prismes semblables à ceux de l'urée.

Elle est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid et insoluble dans la benzine. Elle fond à 104-105 degrés et se décompose à une température plus élevée en donnant du carbonate d'ammoniaque et de l'ammélide. Elle peut décrépiter sous l'influence de la chaleur.

Sa réaction est fortement alcaline; par évaporation à chaud de sa solution, on décompose l'isurétine; de l'azote, de l'ammoniaque et du gaz carbonique se dégagent et le liquide renferme de l'urée et du biuret.

Elle précipite les sels de cuivre en vert, de plomb en blanc, le sublimé en blanc, qui devient jaune foncé; elle donne, avec le perchlorure de fer, une liqueur rouge brun, et réduit à chaud la solution d'azotate d'argent.

La *combinaison chloromercurique* $C^2H^4Az^2O^2,Hg^2Cl^2$ se sépare à l'état de précipité floconneux, jaune clair, quand à une solution d'isuret on ajoute du sublimé. Ce précipité se contracte au bout de peu de temps en devenant jaune sombre.

L'isurétine forme, avec les acides, des sels très bien cristallisés, qui se décomposent peu à peu assez facilement en solution aqueuse à la température ordinaire, et plus facilement à chaud, en sel ammoniacal, acide formique et hydroxylamine.

Avec le chlorure benzoïque, l'isurétine donne de l'acide benzhydroxamique.

Les principaux sels sont :

Le *chlorhydrate* $C^2H^4Az^2O^2,HCl$ cristallise en tables rhombiques, avides d'eau, fusibles à 60 degrés, très solubles dans l'alcool absolu.

Le *sulfate* $(C^2H^4Az^2O^2)S^2H^2O^8$ est en aiguilles fusibles, facilement solubles dans l'eau.

L'*oxalate acide* $C^2H^4Az^2O^2,C^4H^2O^8$ est en prismes plats, obtus, peu solubles dans l'eau froide et dans l'alcool.

L'*oxalate neutre* $(C^2H^4Az^2O^2)^2C^4H^2O^8$ n'a pas été obtenu à l'état de pureté. Il diffère du sel acide par une plus grande solubilité.

Le *picrate* $C^2H^4Az^2O^2,C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2$ est en prismes jaunes, assez solubles dans l'eau et dans l'alcool (Lossen et Schifferdecker, *Ann. der Chem. u. Phar.*, t. CI, p. 242).

HYDROXYLURÉE.

Éq... $C^2H^4Az^2O^4$.

At... $CH^4Az^2O^2 = CO\left\langle\begin{matrix}AzH^2\\AzH.OH.\end{matrix}\right.$

Syn. — *Oxyurée.*

L'hydroxylurée a été obtenue par Dresler et Stein. Elle est comparable à l'urée dans laquelle l'ammoniaque serait remplacée par l'hydroxylamine ou oxyammoniaque.

Formation. — Elle se forme par union de l'acide cyanique et de l'hydroxylamine :

$$C^2AzHO^2 + AzH^3O^2 = C^2H^4Az^2O^4.$$

Préparation. — Une solution d'hydroxylamine, dans l'alcool absolu, est refroidie à — 10 ou — 15 degrés, on y ajoute par fractions une quantité équivalente de cyanate de potasse en solution aqueuse concentrée. On doit éviter toute élévation de température et tout dégagement gazeux. On filtre, pour séparer l'azotate de potasse qui précipite. A la liqueur filtrée, on ajoute une fois et demie son volume d'éther anhydre, et, si cette addition d'éther sépare une couche aqueuse, on ajoute de nouveau de l'alcool absolu.

Il est bon de faire cette opération sur un faible volume de la liqueur et d'ajouter l'alcool absolu nécessaire avant l'addition de tout l'éther. Quand l'éther ne produit plus qu'un précipité d'azotate de potasse, on filtre et le liquide éthéré est évaporé à une douce chaleur.

Les cristaux formés sont purifiés par recristallisation dans l'alcool. Quand, dans la préparation de l'hydroxylurée, on veut remplacer l'azotate par le sulfate d'hydroxylamine, on n'a qu'un rendement très faible, le sulfate n'étant point

soluble dans l'alcool absolu, et les produits secondaires, comme l'urée et l'hydroxylbiuret, dominent.

La séparation de l'azotate de potasse par filtration doit être faite rapidement, pour éviter une séparation d'ammoniaque et une production d'urée.

Propriétés. — L'hydroxylurée cristallise en petites aiguilles, très solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool bouillant. Elle est peu soluble dans l'alcool froid, aussi sa dissolution dans l'alcool bouillant l'abandonne par le refroidissement en petites aiguilles groupées autour d'un centre commun. L'addition d'éther à la solution alcoolique froide précipite des lamelles rhomboïdales dont les angles aigus sont tronqués.

Elle fond à 128-130 degrés et se décompose, quand on la maintient longtemps à cette température, en gaz carbonique, ammoniac et urée. Il se dégage aussi de l'azote, et du carbonate d'ammoniaque, résultant de la combinaison du gaz carbonique et de l'ammoniaque, se sublime. On peut admettre que, vers 130 degrés, l'oxyurée donne de l'acide cyanique et de l'oxyammoniaque, d'où azote, eau et ammoniaque. L'ammoniaque et l'acide cyanique donnent de l'urée.

Les acides la décomposent à froid ; elle ne se combine point avec eux.

La potasse bouillante la détruit avec dégagement d'ammoniaque.

L'hydroxylurée est un réducteur : elle réduit à chaud les sels d'argent en donnant un miroir métallique ; à l'ébullition, les sels de mercure abandonnent du mercure métallique. Elle réduit l'acide chromique ; en présence de la potasse, elle transforme l'oxyde de cuivre en oxydule. Quand on fait bouillir sa solution avec de l'oxyde de cuivre, la liqueur dépose, par le refroidissement, un précipité vert.

Le chlorure ferrique développe une coloration bleu violet très vive : cette coloration est stable en présence d'alcool.

La coloration de la liqueur aqueuse disparaît à l'ébullition ou par addition d'acide.

Le perchlorure employé en excès donne une coloration vert foncé.

L'hydroxylurée se combine avec les bases.

Combinaisons avec les bases. — $C^2H^3KAz^2O^4,C^2H^4Az^2O^4$ se forme quand on précipite une solution d'hydroxylurée dans l'alcool absolu par une solution de potasse dans le même dissolvant. C'est une poudre cristalline très hygrométrique.

4 $(C^2H^2Cu^2Az^2O^4)C^2H^4Az^2O^4$ est un précipité vert-olive.

4 $(C^2H^3PbAz^2O^4)C^2H^4Az^2O^4$ a été obtenu en mélangeant des solutions aqueuses du composé sodique et d'acétate neutre de plomb. Il se présente en petits cristaux.

De l'oxyurée se rapproche, comme mode de formation, l'hydroxylbiuret.

HYDROXYLBIURET.

Éq... $C^4H^5Az^3O^6$.
At... $C^2H^5Az^3O^3 = AzH^3O.2C^2AzHO$.

Formation. — Ce corps se forme quand on mélange des solutions aqueuses de sulfate d'hydroxylamine et de cyanate de potasse (Desler, Stein).

Le mélange doit être fait en proportions équivalentes et les solutions moyennement concentrées.

Préparation. — On précipite ce mélange par addition d'alcool, on filtre et l'on évapore au bain-marie la solution alcoolique. Le résidu de l'évaporation est repris par l'éther anhydre, qui donne deux couches : une couche aqueuse, épaisse, huileuse, et une couche plus limpide. La partie huileuse contient de l'urée et d'autres produits. La couche éthérée limpide est séparée avec soin, distillée partiellement et évaporée à la température ordinaire, sous une cloche, en présence d'acide sulfurique. Elle dégage un peu de gaz et d'ammoniaque, finit par abandonner peu à peu des cristaux verdâtres qu'on purifie par un ou deux cristallisations dans l'alcool, ou dans un mélange de 4 volumes d'alcool absolu et de 1 volume d'eau.

Propriétés. — L'hydroxylbiuret résulte de :

$$2C^2AzHO^2 + AzH^3O^2 = C^4H^5Az^3O^6$$

$$\text{ou de } \underbrace{2C^2H^4Az^2O^4}_{\text{Hydroxylurée.}} - AzH^3O^2 = C^4H^5Az^3O^6.$$

Il est en petit prismes microscopiques à quatre pans, quand on le précipite de sa solution alcoolique par l'éther. Ces cristaux sont probablement du système clinorhombique. Ils fondent à 134 degrés, sont solubles dans l'eau, surtout bouillante, et dans l'alcool faible, légèrement solubles dans l'alcool absolu bouillant et insolubles dans l'éther. La potasse et l'acide nitrique fumant les détruisent.

L'hydroxylbiuret donne à froid au bout de quelque temps, rapidement en chauffant un peu, un précipité blanc soluble dans l'ammoniaque. Le nitrate d'argent ammoniacal donne à chaud de l'argent métallique.

Les sels de cuivre et de mercure sont réduits en présence d'un alcali.

Il donne, avec l'oxyde de cuivre, une combinaison qui cristallise, par refroidissement de sa solution dans l'eau bouillante, en aiguilles microscopiques vert clair.

Une solution d'hydroxylbiuret dans l'acide chlorhydrique étendu, évaporée lentement, laisse un résidu de chlorhydrate d'ammoniaque et d'hydroxylurée.

Le perchlorure de fer ne colore pas l'hydroxylbiuret.

URÉES COMPOSÉES OU URÉES SUBSTITUÉES

L'urée, par remplacement d'un ou de plusieurs H dans sa molécule par des résidus d'alcools, d'aldéhydes, d'acides, etc., fournit une vaste classe de corps qualifiés *urées composées* ou *urées substituées*. On doit remarquer surtout les urées à radicaux alcooliques ou phénoliques et les urées à radicaux acides.

Les combinaisons de l'urée avec les alcools, les phénols, les aldéhydes, les acides, etc., étant accompagnées d'élimination d'eau, on peut dire aussi que les urées composées résultent de la substitution de radicaux alcooliques, phénoliques, etc., ou de radicaux acides à l'hydrogène de l'urée.

Les urées composées, provenant de la combinaison d'urée et d'alcool, ou de phénol, de l'eau étant éliminée, sont désignées sous le nom simple d'*urées composées*. On peut ranger sous le même titre les urées dérivant des aldéhydes. Quant aux urées résultant de la combinaison d'urée et d'acide, de l'eau étant éliminée, on les nomme *uréides*.

Les urées composées seront donc, selon leur mode de formation, qualifiées : *urées composées alcooliques*, *urées composées aldéhydiques*, etc...

Urées composées alcooliques.

HISTORIQUE

La première urée composée connue fut la phénylurée (Hofmann). Elle fut obtenue par action de l'acide cyanique sur l'aniline.

En 1848, Wurtz obtint un grand nombre d'urées composées et établit la nature réelle de ces composés. Mais des composés isomères peuvent exister, ces corps n'étant point des urées; telles sont la phénylurée de Hofmann et l'amidobenzamide de Chancel. En 1861, Hofmann établit la différence qui existe entre ces deux produits.

Le résidu d'alcool ou, si l'on veut, le radical alcoolique, peut être non seulement monoatomique, mais aussi polyatomique, d'où urées à radicaux alcooliques monoatomiques, urées à radicaux alcooliques polyatomiques. Cette division étant la plus commode, nous l'adopterons.

URÉES COMPOSÉES DES ALCOOLS MONOATOMIQUES

Ces urées répondent aux quatre formules générales suivantes :

$$C^2O^2AzH^3R. \qquad C^2O^2Az^2H^2R^2.$$
$$C^2O^2Az^2HR^3. \qquad C^2O^2Az^2R^4.$$

R est supposé monovalent.

FORMATION D'URÉES MONOSUBSTITUÉES.

Procédé de Hofmann. — On utilise l'action d'une ammoniaque composée sur l'acide cyanique :

$$C^2HAzO^2 + C^2H^5Az = \underbrace{C^2H^3(C^2H^3)Az^2O^2}_{\text{Méthylurée}}.$$

$$C^2HAzO^2 + C^{12}H^7Az = \underbrace{C^2H^3(C^{12}H^5)Az^2O^2}_{\text{Phénylurée}}.$$

Procédé de Wurtz. — On décompose par l'ammoniaque ou par une ammoniaque composée les éthers cyaniques :

$$C^2H^2(C^2HAzO^2) + AzH^3 = C^2H(C^2H^5Az)AzO^2 \text{ ou } C^2H^3(C^2H^3)Az^2O^2.$$

Et, en effet, en remarquant que Hofmann a obtenu la phénylurée par action de l'aniline sur l'acide cyanique; en remarquant, d'un autre côté, que l'urée simple peut être représentée par :

$$C^2HAzO^2 + AzH^3 = C^2H(AzH^3)AzO^2;$$

on arrive à conclure que les urées composées s'obtiendront par la réaction de l'acide cyanique sur une base primaire ou secondaire (Hofmann) :

$$C^2HAzO^2 + C^4H^7Az = \underbrace{C^2H(C^4H^7Az)AzO^2}_{\text{Éthylurée}};$$

ou par action de l'ammoniaque sur un éther cyanique (Wurtz) :

$$R^2H^2(C^2HAzO^2) + AzH^3 = \underbrace{C^2H(C^2H^5Az)AzO^2}_{\text{Méthylurée}}.$$

FORMATION D'URÉES BISUBSTITUÉES.

Par action de l'eau sur les éthers cyaniques, on a des urées disubstituées :

$$2(C^4H^5O.C^2AzO) + H^2O^2 = C^2O^4 + \underbrace{\left.\begin{matrix} C^2O^2 \\ H^2 \\ (C^4H^5)^2 \end{matrix}\right\} Az^2}_{\text{Diéthylurée}}.$$

Les urées bisubstituées se produisent aussi par la désulfuration des sulfo-urées bisubstituées, désulfuration obtenue par l'action de l'oxyde de mercure (Hofmann).

Ainsi la diéthylsulfourée, en solution aqueuse à l'ébullition, donne de la diéthylurée. Dans ces transformations, il se produit d'abord un cyanamide qui fixe 1 molécule d'eau et donne une urée.

Les bases aromatiques donnent facilement des urées composées quand on les chauffe avec l'urée simple :

$$2\,C^{12}H^7Az + C^2H^4Az^2O^2 = 2\,AzH^3 + C^2H^2(C^{12}H^5)^2Az^2O^2.$$

Préparation. — On dissout l'éther cyanique dans l'ammoniaque composée et l'on évapore :

$$\underbrace{C^4H^4(C^2HAzO^2)}_{\text{Cyanate d'éthyle.}} + \underbrace{C^2H^2.AzH^2}_{\text{Méthylamine.}} = \underbrace{C^2H^2(C^2H^3)(C^4H^5)Az^2O^2}_{\text{Méthyléthylurée.}}.$$

Propriétés. — Ces corps sont généralement cristallisés, peu solubles dans l'eau, ce qui les distingue de l'urée simple, neutres ou faiblement alcalins. Ceux mêmes qui présentent des propriétés alcalines prononcées ne se combinent que difficilement à l'acide azotique, caractère qui les différencie de l'urée.

FORMATION D'URÉES TRISUBSTITUÉES.

Les urées trisubstituées se produisent dans les mêmes conditions que les urées bisubstituées, c'est-à-dire en faisant agir une amine secondaire sur un éther isocyanique :

$$R.R.HAz + C^2AzRO^2 = C^2HR^3Az^2O^2.$$

FORMATION D'URÉES TÉTRASUBSTITUÉES.

Les urées tétrasubstituées s'obtiennent par action des amines secondaires sur l'oxychlorure de carbone (Michler) :

$$2((C^4H^5)^2HAz) + C^2O^2Cl^2 = 2\,HCl + C^2(C^4H^5)^4Az^2O^2.$$

Composés intermédiaires. — Dans la réaction de l'oxychlorure de carbone sur les amines secondaires, la réaction ne paraît pas se passer toujours en un seul temps comme elle est figurée dans la formule ci-dessus. La diphénylamine et l'éthylaniline donnent en effet, d'après Michler, des composés intermédiaires :

$$(C^{12}H^5)^2HAz + C^2O^2Cl = C^2O^2Cl((C^{12}H^5)^2Az) + HCl.$$

Ce serait le composé $C^2O^2Cl(C^{12}H^5)^2Az$ qui, chauffé à une haute température avec l'amine secondaire, donnerait l'urée tétrasubstituée.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES URÉES SUBSTITUÉES

Les urées monoalcooliques traitées par les alcalis subissent la même décomposition que l'urée simple :

$$C^2H^3(C^4H^5)Az^2O^2 + H^2O^2 = C^2O^4 + Az(C^4H^5)H^2,$$

de même :

$$C^2H^4Az^2O^2 + H^2O^2 = C^2O^4 + AzH^3.$$

Les urées bisubstituées ont des isomères. L'étude de ces isomères présente une haute importance au point de vue de la constitution de l'urée.

Une urée dialcoolique, étant formée par action d'une amine secondaire sur l'acide cyanique, est différente de l'urée disubstituée formée par union directe de l'acide cyanique et de l'éthylamine; écrivons les formules et examinons les dédoublements.

Nous aurons :

(1) $$(C^4H^5)^2HAz + C^2AzHO^2 = C^2H^2(C^4H^5)^2Az^2O^2.$$
(2) $$(C^4H^5)H^2Az + C^2Az(C^4H^5)O^2 = C^2H^2(C^4H^5)^2Az^2O^2.$$

Or, si l'on soumet l'urée composée obtenue en (1) à l'action des alcalis, on a :

$$C^2H^2(C^4H^5)^2Az^2O^2 + H^2O^2 = C^2O^4 + AzH^3 + (C^4H^5)^2HAz.$$

Si l'on traite de même l'urée composée obtenue en (2), on a :

$$C^2H^2(C^4H^5)^2Az^2O^2 + H^2O^2 = C^2O^4 + (C^4H^5)H^2Az + (C^4H^5)H^2Az.$$

C'est-à-dire que (1) donne une amine secondaire et (2) donne 2 équivalents d'une amine primaire.

Ceci a conduit les atomistes à figurer ces deux urées substituées par les formules de constitution suivantes :

(1) $$CO\begin{cases}AzH^2\\Az(C^2H^5)^2.\end{cases}$$ (2) $$CO\begin{cases}AzH(C^2H^5)\\AzH(C^2H^5).\end{cases}$$

Ces recherches et ces considérations sont dues à Vohlard.

Nous ne parlerons point des dérivés alcooliques de la sulfourée ; leur histoire sera calquée sur celle des urées composées ordinaires : on en fera l'étude plus loin.

A l'exception des dérivés tétrasubstitués, les urées composées sont solides.

Leur solubilité dans l'eau diminue à mesure qu'ils contiennent une plus grande quantité de carbone.

Les composés bi et trisubstitués sont volatils sans décomposition, les autres se décomposent par la chaleur en ammoniaque, acide cyanurique, etc.

Les urées secondaires qui, par décomposition, donnent une monoamine sont transformées par l'acide nitreux en dérivé nitrosé, $C^2H(AzO^2)R^2Az^2O^2$, tandis que les urées monosubstituées et les urées bisubstituées qui donnent une amine secondaire par décomposition $\left(\text{en at... } CO \left\langle\begin{matrix} AzH^2 \\ AzR^2 \end{matrix}\right.\right)$ se combinent avec l'acide azotique.

Les produits tri et tétrasubstitués ne se combinent pas aux acides.

Milcher a comparé les points de fusion et d'ébullition de différentes urées composées. Relevons ces constantes physiques pour les urées éthylées :

	Point de fusion.	Point de volatilisation.
	—	—
Urée	130°	non volatile.
Éthylurée	92°	—
Diéthylurée	112°	263°
Triéthylurée	63°	223°
Tétréthylurée	Liquide	205°

Les points de fusion et d'ébullition sont donc d'autant plus bas que l'urée est plus substituée, ou renferme plus de radicaux alcooliques.

FORMATION D'URÉES DÉRIVÉES D'ALCOOLS DIATOMIQUES.

On les obtient en traitant les sels de diamines, tels que le chlorhydrate ou le bromhydrate, par le cyanate d'argent : .

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2.2HCl + 2(AgC^2AzO^2) = 2AgCl + \left.\begin{matrix} (C^2O^2)^2 \\ H^4 \\ H^2 \\ C^4H^4 \end{matrix}\right\} Az^2.$$

Comme nous avons admis nettement la division en URÉES SUBSTITUÉES SIMPLES, soit les urées alcooliques, phénoliques, aldéhydiques, etc., et en URÉES A RADICAUX D'ACIDES ou URÉIDES, avant toute description des urées alcooliques, nous indiquerons ici rapidement ce que sont les urées aldéhydiques et certaines urées appartenant à un type général d'urées condensées.

Urées condensées, urées à radicaux alcooliques di- ou polyatomiques. Urées dérivant des aldéhydes.

Quand on traite le bichlorure d'éthylène-ammonium par le cyanate d'argent, il se forme de l'urée éthylénique en cristaux fusibles à 192 degrés (Volhard).

2 molécules d'acide cyanique se combinent dans ce cas avec 1 molécule d'éthylène-diamine :

$$C^4H^4(AzH^3Cl)^2 + 2C^2AzAgO^2 = 2AgCl + C^4H^6Az^4(C^4H^4)O^4.$$

Les atomistes représentent cette urée éthylénique par :

$$\begin{matrix} CO \begin{cases} AzH^2 \\ AzH \end{cases} \\ CO \begin{cases} AzH \\ AzH^2 \end{cases} \end{matrix} \Big\rangle C^2H^4.$$

Ce composé, sous l'influence de la potasse, donnera du carbonate de potasse, de l'ammoniaque et de l'éthylène-diamine :

$$C^4H^6Az^4(C^4H^4)O^4 + 4KHO^2 = 2C^2K^2O^6 + 2AzH^3 + \underbrace{C^4H^4(AzH^2)^2}_{\text{Éthylène diamine}}.$$

Les urées constituées comme l'urée éthylénique, bien que dérivant de 4 molécules d'ammoniaque, se conduisent comme une simple molécule d'ammoniaque. Elles sont mono-acides.

L'urée s'unit aux aldéhydes, de préférence aux aldéhydes aromatiques, dans un grand nombre de proportions. La réaction la plus simple à considérer est celle où 2 molécules d'urée s'unissent à 1 molécule d'aldéhyde; car, dans tous ces composés d'urée et d'aldéhydes, on trouve généralement 2 molécules d'urée combinées à 1 molécule aldéhydique.

Ces combinaisons d'urée et d'aldéhydes rentrent donc dans le type des urées condensées.

On connaît aussi une combinaison simple d'urée et d'aldéhyde, formée avec élination de 1 molécule d'eau. Ce corps qui a été nommé éthylidèneurée, est en aiguilles blanches, fusibles à 154 degrés.

Soit la réaction :

$$\underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Aldéhyde.}} + \underbrace{C^2H^4Az^2O^2}_{\text{Urée.}} = H^2O^2 + C^6H^6.Az^2O^2.$$

Les atomistes donnent à l'éthylidène-urée la formule suivante de constitution :

$$CO \begin{matrix} \diagup AzH \diagdown \\ \diagdown AzH \diagup \end{matrix} CH.CH^3.$$

DESCRIPTION DES URÉES ALCOOLIQUES.

Remarquons avant toute chose que la formule de l'urée, formule de constitution écrite soit en équivalents, soit en atomes, rend compte des faits d'isomérie qu'il y aura lieu de constater en étudiant les urées alcooliques.

Soit en effet l'urée, $C^2H^4Az^2O^2$, les formules de constitution étant :

$$\text{Éq...}\ (C^2.AzH^2.O^2)AzH^2,$$
$$\text{At...}\ CO \left\langle \begin{array}{l} AzH^2 \\ AzH^2, \end{array} \right.$$

ces deux formules montrent manifestement qu'il peut y avoir 2 diméthylurées, et 1 seule triméthylurée. Mais n'y a-t-il que 1 seule monométhylurée et simplement 2 diméthylurées (2) ?

D'après la formule en atomes on a inévitablement 1 seule monométhylurée, 2 diméthylurées, 1 seule triméthylurée. Avec la formule en équivalents on peut supposer :

1° $(C^2.AzH.C^2H^3.O^2)AzH^2$ et $(C^2.AzH^2.O^2)AzH.C^2H^3$,
2° $(C^2.AzH.C^2H^3.O^2)AzH.C^2H^3$,
ou $(C^2.Az(C^2H^3)^2O^2)AzH^2$,
ou encore $(C^2.AzH^2.O^2)Az(C^2H^3)^2$.

En fait, si l'on s'en rapporte aux propriétés physiques et à l'ensemble des réactions, les deux formules posées en (1) répondent à un composé unique; les formules posées en (2) répondent seulement à deux isomères. Nous ne développons pas davantage.

MÉTHYLURÉE.

$$\text{Éq...}\ C^4H^6Az^2O^2 = C^2H^3(C^2H^3)Az^2O^2.$$
$$\text{At...}\ C^2H^6Az^2O = CO \left\langle \begin{array}{l} AzH^2 \\ AzH.CH^3. \end{array} \right.$$

On fait agir l'ammoniaque sur l'éther méthylisocyanique, ou on évapore une solution de cyanate de potasse et de sulfate de méthylamine. Prismes très solubles dans l'eau et dans l'alcool, dont la solution aqueuse précipite par l'acide azotique et l'acide oxalique.

L'*azotate* $C^4H^6Az^2O^2AzHO^6$ est en primes rhomboïdaux.

L'*oxalate* est un précipité cristallin, grenu.

DIMÉTHYLURÉE.

Éq... $C^6H^8Az^2O^2 = C^2H^2(C^2H^3)^2AzO^2$.
At... $C^3H^8Az^2O = CO\langle^{AzH(CH^3)}_{AzH(CH^3)}$.

On fait agir la méthylamine sur l'éther méthylcyanique, ou on fait agir l'eau froide sur l'éther méthylisocyanique. Cette urée est en cristaux fusibles de 99°,5 à 102°,5, volatils à 268-273 degrés.

L'*azotate* $C^6H^8Az^2O^2, AzHO^6$ est en cristaux déliquescents.

TÉTRAMÉTHYLURÉE.

Éq... $C^{10}H^{12}Az^2O^2$.
At... $C^5H^{12}Az^2O = CO\langle^{Az(CH^3)^2}_{Az(CH^3)^2}$.

On introduit de l'oxychlorure de carbone dans une solution benzénique de diméthylamine, cette base étant en excès (Michler, Escherich).

C'est un liquide bouillant à 175-177 degrés.

Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther.

ÉTHYLURÉE.

Eq... $C^6H^8Az^2O^2 = C^2H^3(C^4H^5)Az^2O^2$.
At... $C^3H^8Az^2O = CO\langle^{AzH(C^2H^5)}_{AzH^2}$.

Formation. — Cette urée composée se forme par action de l'ammoniaque sur l'éther éthylisocyanique.

Elle se forme encore en traitant le sulfate d'éthylamine par le cyanate de potasse (Leuckart).

Propriétés. — Prismes monocliniques, de densité égale à 1,213 à 18 degrés, fusibles à 92 degrés.

Corps hygrométrique.

Cette urée est très soluble dans l'eau, l'alcool, le chloroforme, le benzol bouillant et le sulfure de carbone, et insoluble dans l'éther absolu.

Chauffée, elle donne de l'ammoniaque, un peu d'éthylamine et laisse un résidu d'acide diéthylcyanique.

L'acide azotique, l'hypochlorite de soude, la décomposent en alcool, azote et gaz carbonique.

Quand, à la solution aqueuse d'éthylurée, on ajoute de l'azotate d'argent et qu'on évapore, il se sépare du cyanate d'argent.

On a obtenu un *chlorhydrate* répondant à la formule $2\,C^6H^8Az^2O^2,HCl$.

L'*azotate* $C^6H^8Az^2O^2,AzHO^6$ ne précipite pas d'une solution d'éthylurée par addition d'acide azotique, mais cristallise par évaporation de la solution dans le vide.

Les cristaux obtenus sont déliquescents et fusibles au-dessous de 60 degrés.

L'*oxalate* $2\,C^6H^8Az^2O^2,C^4H^2O^8$ se prépare comme l'azotate. Il est en cristaux plats, tabulaires.

Le composé $C^6H^7HgAz^2O^2$ est en petites aiguilles, presque insolubles dans l'eau froide.

ÉTHYLSÉMICARBAZIDE.

Éq... $C^6H^9Az^3O^2 = C^2O^2,AzH^2,AzH,AzH,C^4H^5$.
At... $C^3H^9Az^3O = AzH^2 - CO - Az^2H^2(C^2H^5)$.

Syn. — *Éthylhydrazinurée.*

Préparation. — On chauffe à l'ébullition une solution concentrée de cyanate de potasse et du chlorhydrate d'éthylhydrazine $Az^2H^3(C^4H^5)HCl$; on abandonne au repos. On additionne de potasse solide et l'on agite avec du chloroforme (E. Fischer).

Propriétés. — Cette urée composée est en cristaux fins, plats, fusibles à 105-106 degrés, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, peu solubles dans l'alcool absolu et dans les alcalis concentrés. L'acide azotique la décompose à l'ébullition. Elle réduit à chaud la liqueur de Fehling et l'oxyde mercurique.

Diéthylurées.

Éq... $C^{10}H^{12}Az^2O^2 = C^2H^2(C^4H^5)^2Az^2O^2$.

At... $C^5H^{12}Az^2O = CH^2(C^2H^5)^2Az^2O = CO\left\langle\begin{matrix}AzH(C^2H^5)\\AzH(C^2H^5)\end{matrix}\right.$

et $CO\left\langle\begin{matrix}AzH^2\\Az(C^2H^5)^2\end{matrix}\right.$.

D'après ce qui a été dit, deux corps isomères peuvent exister, et on connaît en effet deux diéthylurées. On nomme celle qui donne 2 équivalents d'éthylamine diéthylurée symétrique et celle qui donne 1 équivalent d'ammoniaque et 1 équivalent de diéthylamine, diéthylurée dissymétrique.

DIÉTHYLURÉE SYMÉTRIQUE.

Formation. — On fait agir l'eau sur l'éther éthylisocyanique. — On fait réagir ce même éther et l'éthylamine (Wurtz).

On distille le triéthylbiuret (Limpricht, Habich) :

$$C^{16}H^{17}Az^{3}O^{4} = C^{2}Az(C^{4}H^{5})O^{2} + C^{10}H^{12}Az^{2}O^{2}.$$

Propriétés. — Elle cristallise en prismes incolores, de densité égale à 1,0415 (Schröder), facilement solubles dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Ils fondent à 112°,5 (Wurtz), 107°,5-110 degrés (Zotta), 106 degrés (Limpricht et Habich); le point d'ébullition de ce liquide est 263 degrés (Wurtz). Avec l'acide azotique cette urée donne un *azotate*, $C^{10}H^{12}Az^{2}O^{2}.AzHO^{6}$, en prismes rhomboïdaux plats et très déliquescents.

Elle absorbe le gaz chlorhydrique en s'échauffant et se transforme en une masse semi-fluide et épaisse, qui, à la cristallisation, donne du chlorhydrate d'éthylamine et un chlorhydrate d'éther éthylisocyanique.

L'acide nitreux la transforme en nitrosodiéthylurée.

Nitrosodiéthylurée.

La diéthylurée étant en dissolution dans l'acide azotique étendu, M. Zotta a obtenu, par action du nitrite de potasse, en ayant soin d'éviter l'élévation de température du mélange, un composé huileux auquel il attribua une formule de constitution qui fut rectifiée par M. E. Fischer.

La formule de ce corps est $C^{10}H^{11}(AzO^{2})Az^{2}O^{2}$.

Préparation. — On fait passer un excès d'acide azoteux dans une solution éthérée de diéthylurée.

Ou encore : on dissout 50 grammes de diéthylurée dans 200 grammes d'eau additionnée de 35 grammes d'acide sulfurique monohydraté. En prenant soin de refroidir on ajoute peu à peu la quantité théoriquement nécessaire de nitrite de soude. La plus grande partie de la nitrosodiéthylurée précipite sous forme d'une huile rouge jaunâtre. On sépare le reste par agitation avec de l'éther (E. Fischer).

On reprend l'huile jaunâtre avec l'éther, on dessèche avec du chlorure de calcium la solution éthérée, et on évapore l'éther à basse température. Le résidu huileux obtenu est laissé dans le vide, et il finit par cristalliser pendant les froids de l'hiver.

Propriétés. — Lames rhomboïdales limpides, fusibles à 50 degrés, peu solubles dans l'eau. Corps très peu stable, car il se décompose au-dessous de 100 degrés en éther éthylisocyanique, azote et éthylène :

$$C^{10}H^{11}Az^{3}O^{4} = C^{2}Az(C^{4}H^{5})O^{2} + Az^{2} + C^{4}H^{4} + H^{2}O^{2}.$$

Traité, en solution alcoolique, par l'acide acétique et la poudre de zinc, il donne de la *diéthylhydrazinurée* ou *diéthylsémicarbazide*.

Il donne avec le phénol et l'acide sulfurique la réaction des composés nitrosés

Diéthylsémicarbazide.

Éq... $C^{10}H^{13}Az^{3}O^{2}$.

At... $C^{5}H^{13}Az^{3}O = CO \begin{cases} AzH.C^{2}H^{5} \\ Az^{5}AzH^{2}).C^{2}H^{5}. \end{cases}$

SYN. — *Diéthylhydrazinurée.*

On traite la nitrosodiéthylurée par le zinc et l'acide acétique en solution alcoolique (E. Fischer).

Ce corps cristallise difficilement, et est facilement soluble dans l'eau et dans l'alcool.

L'acide nitreux le détruit.

A chaud il réduit la liqueur de Fehling.

Chauffé longtemps avec de l'acide chlorhydrique concentré, il donne du gaz carbonique, de l'éthylamine et de l'éthylhydrazine.

C'est une base monoacide.

Le *chlorhydrate* $C^{10}H^{13}Az^{3}O^{2}$,HCl est en fines aiguilles, solubles dans l'eau et dans l'alcool bouillant.

Le *chloroplatinate* $(C^{10}H^{13}Az^{3}O^{2},HCl)^{2}PtCl^{4}$ est un sel difficilement soluble dans l'alcool (von Zotta, *Bull. chim.*, t. XXVI, p. 170; E. Fischer, *Bull. chim.*, t. XXVI, p. 363).

DIÉTHYLURÉE DISSYMÉTRIQUE.

Éq... $C^{2}H^{2}(C^{4}H^{5})^{2}Az^{2}O^{2}$.

At... $CO \begin{cases} AzH^{2} \\ Az(C^{2}H^{5})^{2}. \end{cases}$

On fait réagir la diéthylamine et l'acide cyanique ; ou un sel de diéthylamine sur le cyanate de potasse (Volhard).

En se décomposant, cette urée dissymétrique donne de la diéthylamine, du gaz carbonique et de l'ammoniaque.

Diéthylsémicarbazide.

Éq... $C^{10}H^{13}Az^{3}O^{2}$.

At... $C^{5}H^{13}Az^{3}O = CO \begin{cases} AzH^{2} \\ AzH.Az(C^{2}H^{5})^{2}. \end{cases}$

SYN. — *Diéthylhydrazinurée dissymétrique.*

Formation. — Ce composé résulte de l'action de l'acide cyanique sur la diéthylhydrazine (Fischer).

Préparation. — On neutralise la diéthylhydrazine par l'acide chlorhydrique; on ajoute un excès d'une solution de cyanate de potasse et l'on chauffe à l'ébul-

lition. Par le refroidissement la majeure partie du produit cristallise. Pour séparer le reste, on ajoute un alcali caustique fixe.

Propriétés. — Ce corps cristallise dans l'alcool en prismes longs et fins, fusibles à 149 degrés, très facilement solubles dans l'alcool et dans l'eau bouillante ; il est à peu près insoluble dans l'éther et dans les alcalis concentrés. Il réduit à chaud, lentement, la liqueur cupro-potassique.

C'est une base monoacide.

Le *chloroplatinate* $(C^{10}H^{13}Az^{3}O^{2},HCl)^{2}PtCl^{4}$ est en fines aiguilles jaunes, très facilement solubles dans l'eau, difficilement solubles dans l'alcool.

Nitrosodiéthylsémicarbazide.

Éq... $C^{10}H^{12}Az^{4}O^{4}$.

At... $C^{5}H^{12}Az^{4}O^{2} = CO \left\langle \begin{array}{l} AzH^{2} \\ Az(AzO^{2})Az(C^{2}H^{5})^{2}. \end{array} \right.$

Pour obtenir ce composé, on fait réagir une solution de 1 partie de diéthylsémicarbazide et de 2,5 parties d'acide sulfurique à 20 pour 100 sur du nitrite de soude en solution dans l'eau (nitrite de soude, 1 molécule; eau, 10 grammes, (F. Fischer).

Cristaux en lamelles jaunes. Ce corps est instable et ne se conserve pas. Il est difficilement soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Avec les acalis étendus, une chaleur modérée le décompose totalement, la potasse étendue agit plus activement que les acides et donne du gaz carbonique, de l'ammoniaque, de la diéthylamine et de l'oxyde d'azote.

TRIÉTHYLURÉE.

Éq... $C^{14}H^{6}Az^{2}O^{2} = C^{2}H(C^{4}H^{5})^{3}Az^{2}O^{2}$.

At... $C^{7}H^{6}Az^{2}O = CO \left\langle \begin{array}{l} AzH.C^{2}H^{5} \\ Az(C^{2}H^{5})^{2}. \end{array} \right.$

La triéthylurée a été obtenue par Wurtz.

On ajoute du cyanate d'éthyle à de la diéthylamine (Wurtz).

Cette urée composée ne se forme pas par réaction de la triéthylamine sur la vapeur d'acide cyanique (Hofmann).

Elle est en cristaux, fusibles à 63 degrés, distillant sans décomposition à 223 degrés (Hofmann), à 235 degrés (Wurtz). Elle ne se combine pas aux acides et ne donne point de chloraurate ou de chloroplatinate.

La potasse la dédouble en éthylamine et diéthylamine.

TÉTRÉTHYLURÉE.

$$\text{Éq... } C^{18}H^{20}Az^2O^2 = C^2(C^4H^5)^4Az^2O^2.$$

$$\text{At... } C^9H^{20}Az^2O = CO\begin{cases} Az(C^2H^5)^2 \\ Az(C^2H^5)^2. \end{cases}$$

Formation. — On fait réagir un courant d'oxychlorure de carbone sur de la diéthylamine en solution dans l'essence de pétrole (Michler).

On pourrait supposer que cette urée tétrasubstituée se formerait aussi par l'action du sulfate de tétréthylamine sur le cyanate de potasse, ou par action de l'éther éthylisocyanique sur la triéthylamine. La tétréthylurée ne se forme, ni dans la première réaction (Brüning), ni dans la seconde (Hofmann).

Préparation. — Par action de l'oxychlorure de carbone il se forme du chlorhydrate de diéthylamine. Pendant la réaction le liquide s'échauffe et le chlorhydrate précipite. On sépare ce sel par filtration ; on distille et on recueille ce qui passe au-dessus de 200 degrés.

Propriétés. — La tétréthylurée est liquide, douée d'une odeur agréable, volatile à 205 degrés.

Elle possède des propriétés basiques, se dissout dans les acides et est précipitée de cette dissolution par addition des alcalis.

URÉES MÉTHYLÉTHYLÉES.

On prévoit l'existence possible de plusieurs méthyléthylurées :

$$\text{Éq... } C^8H^{10}Az^2O^2.$$

$$\text{At... } C^4H^{10}Az^2O.$$

1° $$\text{Éq... } C^2H^2(C^2H^3)(C^4H^5)Az^2O^2.$$

$$\text{At... } CO\begin{cases} AzH.CH^3 \\ AzH.C^2H^5. \end{cases}$$

Cette urée résulte de l'action de la méthylamine sur l'éther éthylisocyanique (Wurtz).

Elle fond à 52-53 degrés. Le point d'ébullition est 266-268 degrés.

2° On obtient une seconde méthyléthylurée, en chauffant l'acide éthylcarbamique avec la méthylamine ; à 200 degrés on obtient une méthyléthylurée très hygrométrique, cristallisant en longues aiguilles, fusibles à 105 degrés, solubles dans l'alcool ordinaire, insolubles dans l'alcool absolu.

3° On obtient une troisième méthyléthylurée, en chauffant l'éther éthylique de l'acide méthylcarbaminique (at. $AzH(CH^3).CO^2C^2H^5$), avec de l'éthylamine en dissolution dans de l'esprit de bois. On obtient ainsi une méthyléthylurée difficilement cristallisable et fusible à 75 degrés.

Quand on fait agir la chaleur un certain nombre de fois sur ces deux dernières urées, elles présentent des points de fusion variant de 92 à 112 degrés.

BUTYLURÉES.

Isobutylpseudobutylurée.

$$\text{Éq...}\ C^{18}H^{20}Az^2O^2 = C^2H^2(C^8H^9)(C^8H^9)Az^2O^2.$$

$$\text{At...}\ C^9H^{20}Az^2O = CO \begin{cases} AzH,C(CH^3)^3 \\ AzH[CH^2,CH(CH^3)^2]. \end{cases}$$

Cette urée composée a été obtenue par Brauner en faisant réagir l'éther pseudobutylcyanique sur l'isobutylamine.

Elle fond à 163 degrés.

DIPSEUDOBUTYLURÉE.

$$\text{Éq...}\ C^{18}H^{20}Az^2O^2 = C^2H^2(C^8H^9)^2Az^2O^2.$$

$$\text{At...}\ C^9H^{20}Az^2O = CO \begin{cases} AzH[C(CH^3)^3] \\ AzH[C(CH^3)^3]. \end{cases}$$

Pour l'obtenir, on fait réagir la pseudobutylamine en présence d'eau et de potasse sur l'éther pseudobutylisocyanique.

Ce composé fond à 242 degrés.

AMYLURÉES.

Amylurée.

$$\text{Éq...}\ C^{12}H^{14}Az^2O^2 = C^2H^3(C^{10}H^{11})Az^2O^2.$$

$$\text{At...}\ C^6H^{14}Az^2O = CO \begin{cases} AzH.C^5H^4 \\ AzH^2. \end{cases}$$

Cette urée est produite par action de l'ammoniaque sur le cyanate d'amyle (Wurtz).

Elle est en cristaux lamelleux, qui semblent se combiner à l'acide azotique.

Isoamylurée.

$$\text{At...}\ CO \begin{cases} AzH^2 \\ AzH.CH^2.CH^2.CH(CH^3)^2. \end{cases}$$

Pour l'obtenir, il faut traiter l'isocyanate d'isoamyle par l'ammoniaque (Custer).

Cette urée est en cristaux rayonnés, fusibles à 89-91 degrés, très solubles dans l'eau. Son nitrate est peu soluble dans l'eau.

Wurtz ordonne pour l'obtenir d'agiter l'éther avec l'ammoniaque et d'attendre jusqu'au lendemain pour séparer la masse solide d'isoamylurée formée. Il donne à ce corps les propriétés suivantes : belles aiguilles fusibles vers 120 degrés, solubles dans 28,1 parties d'eau à 27 degrés. La potasse concentrée donne avec cette urée, à 150 degrés, de l'isoamylamine.

Diisoamylurée.

Éq... $C^{22}H^{24}Az^2O^2$.
At... $C^{11}H^{24}Az^2O = CO\left\langle\begin{array}{l}AzH.CH^2.CH^2.CH(CH^3)^2\\AzH.CH^2.CH^2.CH(CH^3)^2.\end{array}\right.$

Cette urée fut d'abord préparée par Wurtz, qui constata que le cyanate d'isomyle, sous l'influence de la potasse, ne se dédouble pas en acide carbonique et en isoamylamine, mais que la réaction s'arrête à moitié. L'isoamylamine, mise en liberté dans une première phase de la réaction, se combine avec le cyanate non décomposé pour donner la diisoamylurée.

On la prépare en traitant l'éther isoamylisocyanique par l'isoamylamine (Custer). Cette urée cristallise en aiguilles fusibles à 37-39 degrés, volatiles à 270 degrés. Elle est insoluble dans l'eau froide, soluble facilement dans l'alcool et dans l'éther.

Elle se combine à l'acide azotique.

Triisoamylurée.

Éq... $C^{32}H^{34}Az^2O^2$.
At... $C^{16}H^{34}Az^2O$.

Même mode de formation que l'urée précédente en remplaçant l'isoamylamine par la diisoamylamine (Custer).

C'est un liquide sirupeux, volatil à 260 degrés.

Tétraisoamylurée.

Éq... $C^{42}H^{44}Az^2O^2$.
At... $C^{21}H^{44}Az^2O$.

Formation. — On la prépare en faisant réagir l'éther éthylchloroxycarbonique $C^2O^2Cl.C^4H^5$, sur une solution éthérée de diisoamylamine (Custer) :

$$C^2O^2Cl.C^4H^5 + AzH(C^{10}H^{11})^2 = Az(C^{10}H^{11})^2C^2O^4.C^4H^5 + HCl.$$

Propriétés. — C'est un liquide huileux, épais, d'une odeur désagréable, bouillant à 240-241 degrés, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Amylurées de l'alcool amylique tertiaire.

Monoamylurée.

Éq... $C^{12}H^{14}Az^{2}O^{2}$.

At... $C^{6}H^{14}Az^{2}O = CO \left\langle \begin{matrix} AzH^{2} \\ AzH.C(CH^{3})^{2}C^{2}H^{5}. \end{matrix} \right.$

On fait réagir l'iodure d'amyle tertiaire avec le cyanate d'argent, ce qui donne de l'éther amylcyanique qu'on agite avec de l'ammoniaque (Wurtz). Corps en aiguilles fusibles à 150-151 degrés, solubles dans 79,3 parties d'eau à 27 degrés. Il se combine à l'acide azotique; quand on chauffe pour évaporer, il est décomposé et donne de l'azotate d'urée ordinaire.

Diamylurée.

Éq... $C^{22}H^{24}Az^{2}O^{2}$.

At... $C^{11}H^{24}Az^{2}O = CO \left\langle \begin{matrix} AzH[C(CH^{3})^{2}C^{2}H^{5}] \\ AzH[C(CH^{3})^{2}C^{2}H^{5}]. \end{matrix} \right.$

Le cyanate d'amyle tertiaire, sous l'influence de la potasse, ne se dédouble pas, mais donne de la diamylurée (Wurtz). Corps en aiguilles facilement sublimables sans décomposition, presque insolubles dans l'eau, solubles dans l'acide azotique. La potasse ne l'attaque pas d'abord, mais après une longue chauffe, il y a attaque; la potasse concentrée donne à 150-160 degrés de l'amylamine.

HEXYLURÉES.

Hexylurée normale.

L'hexylurée normale s'obtient par action de l'ammoniaque sur l'isocyanate d'hexyle (Pelouze et Cahours).

Pseudohexylurée.

Éq... $C^{14}H^{16}Az^{2}O^{2} = C^{2}H^{3}(C^{12}H^{13})Az^{2}O^{2}$.

At... $C^{7}H^{16}Az^{2}O = CO \left\langle \begin{matrix} AzH^{2} \\ AzH.[CH(CH^{3}).CH^{2}.CH^{2}.CH^{2}.CH^{3})]. \end{matrix} \right.$

On la forme en faisant réagir le pseudocyanate de pseudohexyle et l'ammoniaque (Chydenius). Corps en aiguilles fines, fondant à 127 degrés, et donnant ainsi un liquide qui bout en se décomposant partiellement à 220 degrés. Cette urée est soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther; chauffée avec la potasse en tube scellé, elle se décompose à 230-250 degrés.

ALLYLURÉES.

ALLYLURÉE.

Éq... $C^8H^8Az^2O^2$.
At... $C^4H^8Az^2O = CO \langle {AzH^2 \atop AzH.C^3H^5}$.

SYN. — *Allylcarbamide.*

Formation. — 1° Le cyanate d'allyle se dissout avec dégagement de chaleur dans l'ammoniaque ; par évaporation, on a des cristaux d'allylurée (Cahours et Hofmann) :

$$C^6H^5.C^2AzO^2 + AzH^3 = C^8H^8Az^2O^2.$$

2° On fait bouillir l'oxallylthiosinamine avec du nitrate d'argent (Maly).

Propriétés. — Urée cristallisant en prismes, fusibles à 241 degrés.

DIALLYLURÉE.

Éq... $C^{14}H^{12}Az^2O^2 = C^2H^2(C^6H^5)^2Az^2O^2$.
At... $C^7H^{12}Az^2O = CO \langle {AzH.C^3H^5 \atop AzH.C^3H^5}$.

SYN. — *Sinapoline.*

Préparation. — 1° On maintient à l'ébullition du sulfocyanate d'allyle $C^2Az(C^6H^5)S^2$ et de l'oxyde de plomb hydraté.

On peut remplacer l'oxyde de plomb par la baryte :

$$C^2Az(C^6H^5)S^2 + Pb^2O^2 = 2PbS + C^2O^2.Az.C^6H^5.$$
$$2(C^2O^2Az.C^6H^5) + H^2O^2 = C^2O^4 + C^2O^2.Az^2H^2(C^6H^5)^2.$$

On doit maintenir une douce chaleur pendant plusieurs jours en remuant souvent; on évapore à 100 degrés, et on extrait la sinapoline par l'eau bouillante ou l'alcool.

Dans la préparation à la baryte on évapore à siccité et on reprend par l'éther ou l'alcool.

2° Elle se forme encore en chauffant avec l'eau l'isocyanate d'allyle. Ce cyanate prend une consistance butyreuse et finit par cristalliser :

$$2C^8H^5AzO^2 + H^2O^2 = C^2O^4 + C^{14}H^{12}Az^2O^2.$$

3° La sinapoline se forme comme premier produit de l'action de la potasse aqueuse sur le cyanate d'allyle.

Propriétés. — Cristaux plats, fusibles à 90 degrés (Simon), à 100 degrés (Will), volatilisables en présence de vapeur d'eau, se décomposant entre 170 et 180 degrés. Ce corps est facilement soluble dans l'alcool, l'éther et dans l'eau bouillante.

L'acide azotique le transforme en un composé acide; l'acide sulfurique brunit à chaud sa dissolution.

Il absorbe le gaz chlorhydrique en donnant une combinaison sirupeuse $C^{14}H^{12}Az^2O^2.HCl$, qui, additionnée d'eau, se décompose et précipite une partie de la sinapoline.

ÉTHYLALLYLURÉE.

$$\text{Éq...}\ C^{12}H^{12}Az^2O^2.$$
$$\text{At...}\ C^6H^{12}Az^2O = CO\left\langle\begin{matrix}AzH.C^3H^5\\AzH.C^2H^5.\end{matrix}\right.$$

On l'obtient par action de l'éthylamine sur l'isocyanate d'allyle (Cahours, Hofmann).

L'éthylallylurée cristallise en prismes.

URÉES DES ALCOOLS POLYATOMIQUES ET DES ALDÉHYDES.

ÉTHYLÈNE-URÉE.

$$\text{Éq...}\ C^8H^{10}Hz^4O^4 = (C^4H^3Az^2O^2)^2C^4H^4.$$
$$\text{At...}\ C^4H^{10}Az^4O^2 = \left(CO\left\langle\begin{matrix}AzH^2\\AzH\end{matrix}\right.\right)^{2\prime\prime}C^2H^4.$$

Formation. — L'éthylène-urée se forme en traitant le chlorhydrate d'éthylène-diamine par le cyanate d'argent (Volhard) :

$$Az^2H^4.C^4H^4.2HCl + 2C^2AzAgO^2 = 2AgCl + (C^4H^3Az^2O^2)^2C^4H^4.$$

Propriétés. — L'éthylène-urée cristallise en aiguilles fusibles à 192 degrés, peu solubles dans l'eau froide, très peu solubles dans l'alcool absolu, même à l'ébullition, et insolubles dans l'éther.

Les acides dissolvent cette urée composée, sans s'y combiner. Elle se combine au gaz chlorhydrique, mais la combinaison est d'une instabilité telle que l'eau la décompose; même en solution très étendue, elle donne avec l'azotate de mercure, en solution acide, un précipité blanc, caséeux.

Le *chloroplatinate* $(C^8H^{10}Az^4O^4,HCl)^2PtCl^4$ est en cristaux jaune orangé foncé, facilement solubles dans l'eau froide et difficilement solubles dans l'alcool.

Le *chloraurate* $C^8H^{10}Az^4O^4,HCl,Au^2Cl^3$ est en houppes jaune d'or.

DIÉTHYLÉTHYLÈNE-URÉE.

Éq... $C^{16}H^{18}Az^{4}O^{4}$.
At... $C^{8}H^{18}Az^{4}O^{2}$.

SYN. — *Éthylène-urée diéthylique.*

Volhard, qui a étudié les combinaisons de l'urée et de l'éthylène, admet deux diéthylénurées. Désignons-les par α et β.

α. La formule atomique de constitution de ce composé est

$$C^2H^4(AzC^2H^5,CO.AzH^2)^2.$$

Il se forme par action du bromhydrate de diéthylène-diamine sur le cyanate d'argent.

Cristaux longs et plats, obtenus dans l'alcool absolu, assez solubles dans l'eau froide et dans l'alcool, insolubles dans l'éther, fusibles en se décomposant à 124 degrés.

L'ébullition avec l'acide chlorhydrique transforme cette urée en chlorhydrate d'ammoniaque et chlorhydrate de diéthylène-diamine.

Le *chloroplatinate* $(C^{16}H^{18}Az^{4}O^{4},HCl)^2PtCl^4$ est en grains cristallins, jaune orange, solubles dans l'eau, difficilement solubles dans l'alcool, décomposables par recristallisation dans l'eau.

β. La formule atomique de constitution de ce second composé est $C^2H^4(AzH.CO.AzC^2H^5)^2$. Il résulte de l'action de l'éthylène-diamine sur l'éther éthylisocyanique. Il cristallise en aiguilles, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante, presque insolubles dans l'alcool absolu. Ces cristaux fondent à 201 degrés, ce qui le différencie nettement de son isomère.

Par ébullition, avec une solution de potasse, ce corps donne de l'éthylamine et de l'éthylène-diamine.

Il ne se combine pas aux acides et ne donne pas de chloroplatinate, autre caractère qui le sépare nettement du composé α.

ÉTHYLIDÈNE-URÉE.

Éq... $C^{6}H^{6}Az^{2}O^{2}$.
At... $C^{3}H^{4}Az^{2}O = CO\begin{matrix}\diagup AzH \diagdown \\ \diagdown AzH \diagup\end{matrix}CH.CH^3$.

Ce composé se forme quand on laisse en contact pendant plusieurs jours un mélange d'une solution d'urée et de volumes égaux d'aldéhyde et d'alcool absolu (Schiff) ou en chauffant à 100 degrés l'aldéhyde et l'urée.

Ce corps cristallise en petites aiguilles, fusibles à 154 degrés, difficilement

solubles dans l'eau et dans l'éther, peu solubles dans l'alcool. L'acide chlorhydrique concentré les décompose à froid. A 160-180 degrés, il y a formation d'ammoniaque, d'acide mélanurique et d'oxytrialdine :

$$3C^6H^6Az^2O^2 = AzH^3 + C^6H^4Az^4O^4 + C^{12}H^{11}AzO^2.$$

De l'éthylidène-urée se rapprochent les composés suivants :

DICHLORÉTHYLIDÈNE-URÉE.

Éq... $C^6H^4Cl^2Az^2O^2$.

At... $C^3H^4Cl^2Az^2O = CO\left\langle\begin{matrix}AzH\\AzH\end{matrix}\right\rangle CH.CHCl^2$.

Elle se forme dans les mêmes conditions que le composé précédent en remplaçant l'aldéhyde par de l'aldéhyde dichloré. Cette urée cristallise en aiguilles qui, chauffées, se décomposent avant de fondre.

CHLORAL-URÉE.

Le chloral et l'urée se combinent sans élimination d'eau. On connaît les deux composés suivants (Jacobsen) :

1° $C^4HCl^3O^2.C^2H^4Az^2O^2$. — Il se forme par action du chloral sur une solution d'urée concentrée et employée en excès.

Il se présente en houppes cristallines ou en cristaux rhombiques, fusibles à 150 degrés en se décomposant ; il redonne alors du chloral et de l'acide cyanurique.

Corps soluble dans l'eau bouillante ou dans l'alcool.

2° $2C^4HCl^3O^2.C^2H^4Az^2O^2$. — Il se forme en même temps que le composé précédent, et est obtenu surtout avec un excès de chloral.

Il se présente en houppes cristallines, insolubles dans l'eau froide, presque insolubles dans l'eau bouillante, solubles dans l'alcool et dans l'éther, fusibles en se décomposant à 190 degrés.

Ces deux urées composées ne sont point altérées par les acides étendus, mais sont facilement décomposées par les alcalis.

Le cyanhydrate de chloral et l'urée se combinent aussi avec élimination d'une molécule d'acide chlorhydrique. On aura donc un troisième composé :

Éq... $C^6H^5Cl^2Az^3O^2$.

At... $C^3H^5Cl^2Az^3O = CO\left\langle\begin{matrix}AzH^2\\AzH.C(AzH)CHCl^2\end{matrix}\right.$,

dont la formule est douteuse. Ce corps a été préparé en chauffant pendant une

heure, à 105 degrés, 10 parties d'urée et 12 parties de cyanhydrate de chloral (Pinner, Fuchs).

Petites aiguilles, solubles dans un mélange d'acide acétique et d'acide sulfurique, insoluble dans les dissolvants ordinaires.

ŒNANTHYLIDÈNE-URÉE.

Éq... $C^{18}H^{20}Az^{4}O^{4}$.

At... $C^{9}H^{20}Az^{4}O^{2} = C^{7}H^{14} \left\langle \begin{matrix} HAz \\ H^{2}Az \\ H^{2}Az \\ HAz \end{matrix} \right. \begin{matrix} \rangle CO \\ \\ \rangle CO \end{matrix}$

Syn. — *Œnanthylidène-uréide.*

Pour obtenir cette urée, on mélange une solution alcoolique concentrée d'urée avec de l'œnanthol. Bientôt les cristaux se séparent (Schiff).

Ce corps est en aiguilles blanches, fusibles en se décomposant à 160-166 degrés, décomposables en leurs éléments par ébullition avec l'eau.

Une forte chaleur la transforme en ammoniaque, acide cyanurique, hydrœnanthamide et œnanthoxaldine. Elle se combine aux acides azotique et oxalique.

On a préparé aussi d'autres uréides œnanthyliques.

La *diœnanthylidène-urée* $C^{34}H^{36}Az^{6}O^{6}$ résulte de l'action de l'œnanthol sur l'urée. — Poudre blanche, cristalline, fusible, avec décomposition, à 162 degrés. Une chaleur plus élevée la décompose conformément à la formule suivante :

$$C^{34}H^{36}Az^{6}O^{6} = 5\,AzH^{3} + \underbrace{3(C^{2}AzHO^{2})}_{\text{Acide cyanurique.}} + \underbrace{2\,Az^{2}(C^{14}H^{14})^{3}}_{\text{Hydrœnantamide.}}.$$

Des *urées* plus *condensées* résultent de l'action de la chaleur sur un mélange d'urée et d'œnanthol, l'œnanthol étant en excès.

Elles sont insolubles dans l'eau, y gonflent en prenant un aspect gélatineux, sont peu solubles dans l'alcool et dans l'éther.

La *triœnanthylidène-urée* $C^{50}H^{52}Az^{8}O^{8}$ est une poudre jaune, amorphe.

La *pentaœnanthylidène-urée* $C^{82}H^{84}Az^{12}H^{12}$, desséchée, se présente sous l'aspect d'une masse cornée.

L'éther agit sur ces deux uréides, il les dissout partiellement et laisse un résidu gélatineux polyuréidique, $C^{178}H^{180}Az^{24}O^{24}$.

ACRYLDIURÉE.

Éq... $C^{10}H^{10}Az^{4}O^{4}$.

At... $C^{5}H^{10}Az^{4}O^{2} = C^{3}H^{4} \left\langle \begin{array}{l} \left. \begin{array}{l} HAz \\ H^{2}Az \end{array} \right\rangle CO \\ \left. \begin{array}{l} H^{2}Az \\ HAz \end{array} \right\rangle CO. \end{array} \right.$

SYN. — *Acryldiuréide.*

Cet uréide est préparé par action de l'acroléine sur une solution aqueuse concentrée d'urée (Schiff). On purifie le produit de la réaction par des lavages à l'alcool et à l'éther.

Petites aiguilles cristallines.

ACÉTYLÈNE-URÉE.

Éq... $C^{8}H^{6}Az^{4}O^{4}$.
At... $C^{4}H^{6}Az^{4}O^{2} = (C^{2}H^{4}Az^{2}O^{2})^{2}C^{4}H^{2}$.

Ce composé se présente sous deux modifications.

Il est obtenu en aiguilles blanches, quand on ajoute une solution de 1 partie de glyoxal et de 2 parties d'urée à 3 parties d'eau additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré.

Ces cristaux sont solubles dans 333 parties d'eau à 15 degrés. Cette solution par évaporation abandonne des cristaux jaunes.

Il est obtenu en cristaux jaunes, quand on chauffe à 100 degrés de l'urée et du glyoxal et qu'on reprend par l'eau.

On a à la fois les deux modifications, en chauffant à 90-100 degrés, peu de temps, 1 volume de solution concentrée de glyoxal et 2 volumes d'une solution concentrée d'urée dans un mélange d'acide cyanhydrique à 50 pour 100 (Böttinger). La variété blanche se sépare la première, et l'eau mère donne par évaporation les cristaux jaunes.

Les cristaux d'acétylène-urée blancs donnent avec le nitrate de mercure un précipité floconneux blanc. Ils ne forment point de sel double avec le platine.

URÉIDES.

DÉFINITION.

On nomme *uréides* des composés résultant de la combinaison de l'urée avec les acides, cette combinaison étant effectuée avec élimination d'eau; ou, résultant du remplacement de l'hydrogène de l'urée par des groupements complexes ren-

fermant du carbone de l'hydrogène et de l'oxygène, ou plus simplement et plus exactement par des radicaux acides. Ce mot uréide est absolument comparable au mot amide.

Le premier uréide connu fut l'acétylurée, découverte par M. Zinin en traitant l'urée par le chlorure acétique. Il nomma l'acétylurée, ou urée acétylée, ACÉTURÉIDE (1855). Gerhardt avait déjà employé une désinence analogue; en 1850 il avait qualifié l'acide allophanique en le désignant sous le nom d'*acide carburéique*.

Les premiers uréides connus (ils étaient en réalité les plus importants) étant des dérivés de l'acide urique, lequel n'est lui-même qu'un uréide complexe, on avait dès l'origine réuni les uréides en un groupe spécial. Ce groupe était qualifié SÉRIE URIQUE.

Aujourd'hui la découverte de corps analogues est venue étendre le groupe primitif. Mais les uréides, tout en formant un groupe très net, possèdent cependant des propriétés souvent bien différentes, qui semblent prendre leur source dans la nature des radicaux acides qui entrent dans leurs molécules distinctives.

Ces notions théoriques demandent des développements.

Si on considère l'urée comme possédant les propriétés d'une base faible, l'hydrogène de l'urée peut aussi être remplacé par des radicaux. Les radicaux intervenant dans ces substitutions pouvant être quelconques, on a eu des *urées composées* dont il a été question plus haut. On a admis de même l'existence d'urées à radicaux polyatomiques d'acides organiques oxygénés.

Ces derniers composés sont les uréides, c'est-à-dire les seuls corps à étudier ici. En 1850, Laurent et Gerhardt, en faisant réagir l'aldéhyde benzoïque sur l'urée, obtinrent un composé complexe, 3 équivalents d'aldéhyde se combinaient en 4 équivalents d'urée et 3 molécules d'eau s'éliminaient. Ils nommèrent ce corps benzoyl-uréide. Plus tard, il est vrai, ils en changèrent le nom pour en faire de l'amarylurée (Charles Gerhardt, *Traité de chimie organique*, t. IV, p. 886). Mais Gerhardt avait nommé l'acide allophanique acide carburéique. Il rapproche les acides oxalurique et parabanique des acides amidés et des amides. « L'acide oxalurique, dit-il, est du bioxalate d'urée moins 1 molécule d'eau ; l'acide parabanique est du bioxalate d'urée moins 2 molécules d'eau. »

$$\underbrace{C^2H^4Az^2O^2.C^4H^2O^8}_{\text{Bioxalate d'urée.}} - H^2O^2 = \underbrace{C^6H^4Az^2O^8}_{\text{Acide oxalurique.}}$$

$$C^2H^4Az^2O^2.C^4H^2O^8 - 2\,H^2O^2 = \underbrace{C^6H^2Az^2O^6}_{\text{Acide parabanique.}}$$

L'acide oxalurique est à rapprocher comme constitution de l'acide oxamique ou de l'acide succinamique, l'acide parabanique du succinimide.

La formule de l'acéto-uréide de Zinin, rapprochée des formules précédentes, montre l'analogie étroite des amides et des uréides. Les formules de formation de l'acétamide et de l'acéto-uréide sont absolument comparables :

$$C^4H^4O^4 + AzH^3 - H^2O^2 = C^4H^5AzO^2 \quad \text{ou} \quad (C^4H^3O^2)AzH^2.$$

$$C^4H^4O^4 + C^2H^4Az^2O^2 - H^2O^2 = C^6H^6Az^2O^4 \quad \text{ou} \quad (C^4H^3O^2)C^2H^3Az^2O^2.$$

Gerhardt rangea les urées à radicaux acides parmi les alcalamides. Baeyer, en 1864, appliqua le mot uréides aux urées dérivées d'acides. Depuis on a qualifié uréides toutes les urées composées. M. H. Schiff désigna ainsi les urées résultant de la combinaison d'urée et d'aldéhydes, combinaison qui s'accompagne d'une élimination d'eau. Ces urées d'aldéhydes sont en réalité à rapprocher des urées composées à radicaux de glycols.

Quoi qu'il en soit du sens attaché au mot uréide, il convient d'arriver à cette conclusion que la définition des uréides doit être : Les uréides sont des urées composées contenant des radicaux d'acides.

HISTORIQUE

L'acide urique, sous l'influence des réactifs, donne des produits qui ont été groupés sous le titre de dérivés uriques.

Wœhler et Liebig ont étudié les premiers l'acide urique. Par oxydation, au moyen de l'oxyde pur de plomb, l'acide urique $C^{10}H^4Az^4O^6$ fixe 2 équivalents d'oxygène et 1 molécule d'eau. Il se dédouble en gaz carbonique et en allotoïne $C^8H^6Az^4O^6$.

Par l'acide azotique, même fixation d'oxygène et d'eau, dédoublement en urée et en alloxane $C^8H^6Az^2O^8$.

Par action prolongée du même acide, l'acide urique donne de l'urée du gaz carbonique et de l'acide parabanique $C^6H^2Az^2O^6$.

Autour de l'alloxane et de l'acide parabanique Liebig et Wœhler groupèrent les principaux dérivés uriques. Ils font remarquer que, sous l'influence hydratante des alcalis, plusieurs de ces composés se dédoublent en urée et en acide oxalique ou mésoxalique.

Puis, vinrent les recherches de Grégory (*Phil. magaz.*, t. XVIII, p. 550; t. XXIV, p. 186); de Schlieper (*Ann. der Chem. u. Phar.*, t. LV, p. 253, et t. LVII, p. 214) et de Baeyer (*Ann. der Chem. u. Phar.*, t. LVI, p. 1; t. CXVII, 178 ; t. CXIX, p. 126; t. CXXVII. p. 1 et p. 199; t. CXXXI, p. 291).

Tous ces produits rentrent dans deux séries:

1° *Série parabanique*, comprenant : acide parabanique, acide allanturique, hydantoïne, acide oxalurique, etc.;

2° *Série alloxanique*, comprenant: alloxane, acide dialurique, acide barbiturique, acide violurique, uramide, acide alloxanique, etc.

Baeyer à la suite de ses remarquables travaux sur la série urique arrivait aussi à la même conclusion que Wœhler et Liebig: les dérivés uriques, en fixant les éléments de l'eau, peuvent, pour la plupart, fournir de l'urée et des acides polyatomiques à 2 ou 3 atomes de carbone. Ces composés sont donc des résidus d'urée et d'acide.

Baeyer considéra les composés uriques comme des urées substituées contenant des radicaux d'acides, radicaux dérivant d'acides polyatomiques, tels que les acides oxalique, malonique, etc. Ces corps étaient à rapprocher de l'acétylurée ou acéto-uréide de Zinin.

De ces composés se rapprochent aussi des corps tels que la xanthine, la guanine, la théobromine et la caféine (Strecker).

Enfin MM. Heintz, Menschutkine, Schmidt et Grimaux firent connaître des méthodes qui permettent de préparer artificiellement certains dérivés uriques.

Constitution des uréides.

Les sels d'urée peuvent perdre de l'eau, ils donnent ainsi des *amides uréiques* ou *uréides*.

Exemple : Acétate d'urée — H^2O^2 :

$$C^2H^4Az^2O^2.C^4H^4O^4 - H^2O^2 = \underbrace{C^2H^4Az^2O^2.C^4H^2O^2}_{\text{Amide acéto-uréique}}.$$

L'amide acéto-uréique est dit aussi acétylurée, acéturéide, uréide acétique.

Cette réaction s'est produite une fois, soit sur 1 H de l'urée ; elle peut se reproduire plusieurs fois, ou être répétée sur les autres H de l'urée. On constate qu'elle ne se produit pas avec le quatrième H, ce dernier ne pouvant être remplacé que par un résidu d'alcool ; on peut donc avoir :

$C^2.AzHR.O^2AzH^2$ ou $C^2AzH^2.O^2.AzHR$, qui sont identiques ;

$C^2.AzR^2.O^2AzH^2$. ou $C^2.AzHR.O^2.AzHR$;

$C^2.AzR^2.O^2.AzHR$ ou $C^2.AzHR.O^2.AzR^2$, qui sont identiques.

Enfin 1 H peut être en plus remplacé par un résidu d'alcool. D'autres hypothèses sont possibles, nous ne les développerons pas.

L'expression résidu d'acide a été expliquée par les atomistes et spécialement par Henninger (*Des uréides*, thèse de la Faculté de médecine de Paris, 1878) comme il suit : « Prenant le mot dans le sens le plus large, nous dirons que les radicaux d'acides sont des restes de molécules, qu'on peut dériver des acides par la soustraction des groupements variables (OH), (OC^2H^5), (AzH^2) ou d'oxygène O, pourvu que cette soustraction laisse intacts les carboxyles CO qui font partie des groupes caractéristiques des acides, c'est-à-dire des carbonyles CO, OH ; c'est donc l'oxygène des groupements d'aldéhydes ou d'acétones, des acides aldéhydiques ou des acides acétoniques qui peut être enlevé.

« La valeur de substitution du radical d'acide sera égale à la somme des valeurs de substitution des groupements enlevés.

« Cette distinction fait concevoir que la nature du radical sera très variable suivant que l'acide sera mono ou polybasique, suivant qu'il appartiendra à telle ou telle fonction mixte, et enfin suivant qu'il aura une valeur de substitution plus ou moins grande. »

Un radical bivalent pourra donc en vertu de ce qui vient d'être dit se substituer à 2 H.

L'acide oxalique $C^4H^2O^8$ peut se combiner à l'urée avec élimination de H^2O^2 :

$$C^4H^2O^8 + C^2H^4Az^2O^2 = H^2O^2 + \underbrace{C^6H^4Az^2O^8}_{\text{Acide oxaluramique}}.$$

Avec une perte de H^2O^2, l'acide oxaluramique deviendra de l'acide parabanique ou oxalyluréide :

$$C^6H^4Az^2O^8 - H^2O^2 = \underbrace{C^6H^2Az^2O^6}_{\text{Oxalyluréide}}.$$

Un acide bibasique peut se combiner à 2 équivalents d'urée avec élimination de 2 H^2O^2, on aura alors un diuréide :

$$\underbrace{C^8H^6O^8}_{\text{Acide succinique}} + 2C^2H^4Az^2O^2 - 2H^2O^2 = \underbrace{C^{12}H^{10}Az^4O^8}_{\text{Succinyldiuréide}}.$$

$$C^8H^6O^8 + 2C^2H^4Az^2O^2 - 2H^2O^2 = C^8H^2O^4(2C^2H^4Az^2O^2).$$

Un acide à fonction complexe, acide monobasique, peut aussi en vertu de son autre fonction se combiner en 2 équivalents d'urée avec élimination d'eau et donner un diuréide, soit le diuréide oxyglycollique :

$$C^4H^2O^6 + 2C^2H^4Az^2O^2 = C^8H^6Az^2O^6 + 2H^2O^2.$$

$C^8H^6Az^2O^6$ est le diuréide oxyglycollique ou allantoïne.

Une partie de l'hydrogène peut être remplacée par des radicaux phénoliques ou alcooliques. Les composés résultant de cette réaction sont comparables aux alcalamides. Ils sont à la fois uréides et urées substituées, en entendant par urées substituées les urées alcooliques et phénoliques.

On a cherché si dans le cas de la substitution d'un radical acide bivalent, soit R'', à 2 H de l'urée, la formule était :

$$\text{At}\ldots\ CO\left\langle\begin{matrix}AzR''\\AzH^2\end{matrix}\right. \quad \text{ou} \quad CO\left\langle\begin{matrix}AzH\\AzH\end{matrix}\right\rangle R''.$$

L'étude de l'oxalylurée $CO.Az^2H^2.C^2O^2$ semble permettre de trancher la question.

En effet, l'oxalylurée sera :

$$CO\left\langle\begin{matrix}Az(CO.CO)\\AzH^2\end{matrix}\right. \quad \text{ou} \quad CO\left\langle\begin{matrix}AzH - CO\\AzH - CO.\end{matrix}\right.$$

Le diméthyloxaluréide sera :

$$CO\left\langle\begin{matrix}Az(CO.CO)\\Az(CH^3)^2\end{matrix}\right. \quad \text{ou}\ CO\left\langle\begin{matrix}Az(CH^3) - CO\\Az(CH^3) - CO.\end{matrix}\right.$$

Or le diméthyloxalyluréide donne par hydratation de la monométhylamine. La formule de constitution est donc :

$$CO\left\langle\begin{array}{l}Az(CH^3)-CO\\ Az(CH^3)-CO.\end{array}\right.$$

(Henninger.)

Ces faits ont conduit à poser la règle générale suivante : Quand un radical bivalent remplace deux H dans l'urée, il remplace un seul H dans chacun des groupes amidogènes AzH^2.

De plus, la molécule de l'uréide constitue une chaîne fermée.

MODE DE FORMATION DES URÉIDES

Les principaux modes de formation des uréides sont les suivants :

1° Déshydratation d'un mélange d'urée et d'acide ou d'un sel d'urée :

$$\underbrace{C^2H^4Az^2O^2.C^2H^2O^4}_{\text{Formiate d'urée.}} = H^2O^2 + \underbrace{C^2H^4Az^2O^2(C^2H^2O^2)}_{\text{Formyluréide.}}.$$

$$2\,C^2H^4Az^2O^2 + \underbrace{C^4H^2O^6}_{\text{Acide glyoxylique.}} = 2\,H^2O^2 + \underbrace{C^4O^4Az^4H^5(C^4HO^2)}_{\text{Glyoxyldiuréide ou allantoïne.}}.$$

2° Combinaison de l'urée et d'un anhydride acide :

$$C^2H^4Az^2O^2 + \underbrace{C^8H^4O^6}_{\text{Anhydride succinique.}} = \underbrace{C^2H^4Az^2O^2.C^8H^4O^6}_{\text{Acide succinuramique.}}.$$

3° Réaction d'un chlorure acide sur l'urée :

$$C^2H^4Az^2O^2 + C^4H^3ClO^2 = HCl + \underbrace{C^2H^4Az^2O^2(C^4H^2O^2)}_{\text{Acétyluréide.}}.$$

L'éther éthylique du chlorure oxalique, ou chlorure d'éthoxalyle, donne de même de l'éther oxaluramique :

$$C^2H^4Az^2O^2 + C^4(C^4H^5)ClO^6 = HCl + \underbrace{C^2H^4Az^2O^2.C^4(C^4H^5)ClO^6}_{\text{Éther oxaluramique.}}.$$

4° L'urée et les éthers donnent un uréide et de l'alcool :

$$C^4H^4.C^4H^4O^4 + C^2H^4Az^2O^2 = C^4H^6O^2 + C^2H^4Az^2O^2(C^4H^2O^2),$$

$$C^4(C^4H^4)^2H^2O^8 + C^2H^4Az^2O^2 = 2\,C^4H^6O^2 + \underbrace{C^2H^2Az^2O^2(C^4O^4)}_{\text{Oxalylurée.}}.$$

5° Action de la chaleur sur l'amine d'un acide alcool réel ou hypothétique, ou simplement chauffer un acide amidé avec l'urée, soit la glycollamine et l'urée :

$$C^4H^3.AzH^2.O^4 + C^2H^4Az^2O^2 = H^2O^2 + AzH^3 + \underbrace{C^2H^4Az^2O^2(C^4O^2)}_{\text{Glycolyluréide}}.$$

6° Au lieu d'employer l'urée toute formée, on peut encore chercher à constituer, par la réaction même, un groupement donnant l'urée qui réagira sur un autre corps en présence. C'est dans ce mode de réaction qu'il faut ranger les conditions de formation des uréides que nous allons indiquer.

a. Faire réagir l'oxychlorure de carbone sur un amide :

$$2\underbrace{(C^{14}H^5O^2.AzH^2)}_{\text{Benzamide}} + C^2O^2Cl^2 = 2HCl + \underbrace{C^2H^2(C^{14}H^5O^2)^2Az^2O^2}_{\text{Dibenzo-uréide}}.$$

b. Faire réagir les éthers isocyaniques et les imides :

$$\underbrace{C^2AzO^2,C^4H^5}_{\text{Isocyanate d'éthyle}} + \underbrace{C^8H^4O^4,AzH}_{\text{Succinimide}} = \underbrace{C^2H^5(C^4H)(C^8H^4O^4)Az^2O^2}_{\text{Éthylsuccinyluréide}}.$$

c. Le cyanamide pourrait en fixant une molécule d'eau donner de l'urée qui, en présence d'acide, donnerait des uréides. Mais c'est là une réaction théorique, le cyanamide se polymérisant.

7° Par dédoublement de certaines substances naturelles complexes.

La créatinine donne ainsi par fixation d'eau de la méthylhydantoïne.

PROPRIÉTÉS DES URÉIDES

Propriétés physiques. — Les uréides sont des composés cristallisables, solubles dans l'eau. Cette propriété est plus ou moins marquée. Ils se dissolvent dans l'éther et dans l'alcool.

Corps neutres ou acides au tournesol.

Propriétés chimiques. — Certains uréides ne se combinent ni aux acides, ni aux bases; d'autres jouent le rôle d'acides; d'autres enfin se combinent indifféremment, soit aux acides, soit aux bases. La cause de ces différences, dans des composés de même formule générale, s'explique par la constitution de l'urée d'un côté et par la constitution du résidu d'acide de l'autre. On sait en effet que l'urée $C^2H^4Az^2O^2$ dérive de l'acide carbamique, comme l'établissent les formules suivantes :

$$C^2H^2O^6 = C^2(H^2O^2)O^4, \text{ acide carbonique,}$$
$$C^2(H^2O^2)(O^4) + AzH^3 - H^2O^2 = C^2(AzH^3)O^4, \text{ acide carbonique.}$$

Cet acide est donc un alcali-acide dont le sel ammoniacal sera :

$$\underbrace{C^2(AzH^3)O^4,AzH^3.}_{\text{Carbamate d'ammoniaque.}}$$

$$C^2(AzH^3)O^4,AzH^3 - H^2O^2 = \underbrace{C^2H^4Az^2O^2.}_{\text{Amide carbamique.}}$$

L'urée étant donc l'amide d'un acide alcali, il n'y a rien d'étonnant qu'elle possède des propriétés basiques faibles. Ceci peut être présenté sous une autre forme : dans l'urée un reste d'acide (CO) se trouve lié à deux restes AzH^2, qui exercent une action prépondérante et entraînent ainsi la prédominance de propriétés basiques faibles.

Si l'on considère ensuite le résidu d'acide, l'introduction de ce radical dans la molécule doit entraîner des propriétés inverses. Ce radical acide est ou peut être doué d'une fonction complexe; et selon la fonction du radical acide, on verra prédominer dans l'uréide telles ou telles propriétés. La théorie des fonctions complexes explique suffisamment les faits pour qu'il soit inutile de s'arrêter davantage sur ce point.

Examinons maintenant les principales propriétés :

1° Certains uréides peuvent s'unir entre eux en perdant de l'eau et former ainsi des uréides complexes :

$$\underbrace{C^6H^4Az^2O^6}_{\text{Acide allanturique ou glyoxyluréide.}} + \underbrace{C^6H^4Az^2O^4}_{\text{Hydantoïne ou glycolyluréide.}} - H^2O^2 = \underbrace{C^{12}H^6Az^4O^8.}_{\text{Acide alliturique ou glyoxyl-glycolyluréide.}}$$

De même l'acide dialurique (tartronyluréide) et l'alloxane (mésoxalyluréide) se combinent avec perte d'une molécule d'eau pour donner de l'alloxantine (tartronylmésoxalyl-diuréide).

2° Les réactifs oxydants ne donnent point de réaction générale, ce qui se conçoit, leur action étant variable avec le résidu d'acide de l'uréide.

3° La chaleur les dédouble en acide cyanurique et en amide de l'acide de de l'uréide :

$$\underbrace{3(C^2H^4Az^2O^2,C^4H^2O^2)}_{\text{Acétyluréide.}} = \underbrace{(C^2AzHO^2)^3}_{\text{Acide cyanurique.}} + \underbrace{3(C^4H^3O^2,AzH^2).}_{\text{Acétamide.}}$$

4° Les agents d'hydratation, eau de baryte à 100 degrés, acide chlorhydrique, etc., dédoublent certains uréides en acides et en urée :

$$\underbrace{C^2H^2Az^2O^2.C^4O^2}_{\text{Oxalyluréide.}} + 2H^2O^2 = \underbrace{C^4H^2O^8}_{\text{Acide oxalique.}} + \underbrace{C^2H^4Az^2O^2.}_{\text{Urée.}}$$

5° Un produit intermédiaire, produit d'hydratation incomplète, peut parfois

se former. L'eau de baryte par fixation d'une seule molécule d'eau sur l'oxalyluréide donne l'acide oxalurique :

$$C^2H^2Az^2O^2,C^4O^4 + H^2O^2 = \underbrace{C^2H^4Az^2O^2,C^4O^6}_{\text{Acide oxalurique}}.$$

6° Comme il a été dit, certains uréides sont des acides énergiques, d'autres au contraire jouent le rôle de base faible.

MOYEN DE DÉTERMINER SI UN COMPOSÉ AZOTÉ EST UN URÉIDE.

Il est parfois délicat de savoir si un composé est ou non un uréide. Nous empruntons à Henninger les considérations suivantes, considérations utiles pour trancher la question.

On remarque que le rapport entre les proportions moléculaires du gaz carbonique et de l'ammoniaque produits par l'hydratation complète des uréides sont variables. Ce rapport est :

1 : 1 pour l'hydantoïne;
1 : 2 pour l'alloxane;
1 : 3 pour l'oxaluramide.

Le rapport 1 : 2 s'observe le plus fréquemment, mais ne peut servir de caractéristique, d'autant plus qu'on le rencontre pour d'autres substances organiques, la créatinine par exemple. En tous cas, l'acide dérivant de l'uréide ne doit pas être azoté.

La production de l'urée n'est pas non plus caractéristique, car la créatinine fournit de l'urée sous l'influence de la baryte.

Quand un corps, sous une influence déshydratante, fournit un acide non azoté, du gaz carbonique et de l'azote dans le rapport de 1 à 2; ou ce rapport étant 1 à 1, quand on a une amine-acide, le corps est probablement un uréide. Il n'y a pas d'exception connue à cette règle, mais la théorie permet d'en prévoir. Ce qu'il faut établir avant tout, c'est que le gaz carbonique ne provient pas d'une décomposition de l'acide, et que l'acide isolé est bien l'acide qui était combiné à l'urée avec élimination d'eau. Il faut, à cet effet, faire agir sur l'uréide, ou le corps supposé tel, les différents réactifs.

Un cas particulier permet parfois de trancher facilement la question : ainsi un corps azoté, de nature indéterminée, doit être classé sans hésitation parmi les uréides si ses produits de dédoublement ou de transformation donnent une ou plusieurs substances appartenant au groupe des uréides (Baeyer).

Enfin, on doit en dernier ressort avoir recours à la méthode synthétique.

Classification des Uréides.

Les uréides peuvent dériver d'une ou de plusieurs molécules d'urée, d'où on aura des mono-uréides, des diuréides, etc.

M. Baeyer avait admis (1864) qu'on pourrait classer les uréides dans quatre familles :

I. — Mono-uréides dérivant du type urée.

Exemple : Acéto-uréide, alloxane.

II. — Diuréides dérivant du type urée deux fois condensé.

Exemple : Allantoïne, alloxantine.

III. — Acides uramiques dérivant du type mixte urée et eau.

Exemple : Acide oxalurique.

IV. — Uramides dérivant du type urée et ammoniaque.

Exemple : Oxaluramide, uramile.

Mais cette classification ne tient pas un compte suffisant de la nature des acides, ou des radicaux d'acides, combinés à l'urée.

Il est préférable de prendre comme classification celle de M. Grimaux, avec les quelques modifications qu'y a apportées M. Henninger. Nous donnerons donc cette dernière classification.

PREMIÈRE FAMILLE. — Uréides dérivés d'acides monobasiques a fonction simple.

Acéto-uréide.

DEUXIÈME FAMILLE. — Uréides dérivés d'acides bibasiques simples.

Premier genre : Uréides formés par un équivalent d'urée combiné à un équivalent d'acide bibasique, avec élimination d'une molécule d'eau, ou acides uramiques.
On peut les définir encore : Uréides à radicaux univalents.
Acide oxaluramique.

Deuxième genre : Uréides formés par un équivalent d'urée combiné à un équivalent d'acide bibasique, avec élimination de deux molécules d'eau.
On peut les définir encore : Uréides à radicaux bivalents.
Oxalyluréide.

TROISIÈME FAMILLE. — Uréides dérivés d'acides biatomiques et monobasiques.

Premier genre : Uréides à radicaux univalents neutres.
Inconnus.

Deuxième genre : Uréides à radicaux bivalents.
Glycolyl-uréide.
Appendice : Acides uramiques.
Acide glycolyluramique.

QUATRIÈME FAMILLE. — Uréides dérivés d'acides triatomiques et bibasiques.

Premier genre : Uréides à radicaux bivalents acides.
Acide malyl-uréique.

Deuxième genre : Uréides à radicaux bivalents neutres.
Tartronyl-uréide.

Troisième genre : Uréides à radicaux trivalents.
Tartronyl-diuréide.

CINQUIÈME FAMILLE. — Uréides dérivés des acides aldéhydiques ou acétoniques monobasiques.

Premier genre : Uréides à radicaux bivalents.
Glyoxyluréide.

Deuxième genre : Diuréides à radicaux trivalents.
Glyoxyldiuréide.

SIXIÈME FAMILLE. — Uréides dérivés d'un acide acétonique bibasique.

Premier genre : Uréides à radicaux univalents acides.
Acide mésoxaluramique.

Deuxième genre : Uréides à radicaux bivalents.
Mésoxalyluréide.

SEPTIÈME FAMILLE. — Uréides non classés.

ACIDE URIQUE, ETC.

L'auteur de cette classification fait remarquer avec raison qu'elle ne saurait être parfaite ; car il existe des uréides complexes résultant de l'union, avec perte d'eau, de deux mono-uréides appartenant à des familles différentes et qu'on ne saurait classer dans le tableau précédent.

Le plus commode est d'étudier ces corps complexes prés de ceux dont ils se rapprochent le plus.

On pourrait cependant tenter d'établir une famille spéciale : Uréides complexes.

Cette famille comprendrait comme genres :

Combinaisons d'uréides et d'urées à radicaux alcooliques, de l'eau étant éliminée.

Combinaisons d'uréides et d'urées à radicaux phénoliques, etc.

Remarquons que le premier terme est lui-même variable, que l'uréide qui se combine soit à une urée alcoolique, soit à une urée phénolique, peut appartenir aux différentes familles. Il suffit d'avoir arrêté l'attention sur ce point pour faire comprendre le mécanisme des combinaisons possibles.

DESCRIPTION DES URÉIDES.

URÉIDES DÉRIVÉS DES ACIDES MONOBASIQUES A FONCTION SIMPLE

Les acides monobasiques à fonction simple se combinent à l'urée en même temps que s'élimine une molécule d'eau. Leur formule générale est donc simple :

$$C^2H^4Az^2O^2 + \text{Acide} - H^2O^2 = \text{Uréide}.$$

Cette réaction peut se répéter :

$$C^2H^4Az^2O^2 + 2A - 2H^2O^2.$$

Les uréides à trois ou quatre radicaux d'acide sont inconnus ; mais dans les familles suivantes, on constatera que 3 H de l'urée peuvent être remplacés par deux radicaux d'acide ou par un radical trivalent.

Découverte. — Les uréides ont été découverts par M. Zinin.

Formation. — On les obtient en faisant réagir les chlorures d'acide ou les anhydrides sur l'urée. Soit RCl le chlorure d'acide, on aura :

$$RCl + C^2H^4Az^2O^2 = HCl + C^2H^3RAz^2O^2.$$

Soit $(C^4H^3O^2)^2O^2$ l'anhydride acétique ou plus simplement R^2O^2, on aura :

$$R^2O^2 + C^2H^4Az^2O^2 = R^2.O^2H + C^2H^3RAz^2O^2;$$
$$(C^4H^3O^2)^2O^2 + C^2H^4Az^2O^2 = C^4H^3O^2,O^2H + C^2H^3(C^4H^3O^2)Az^2O^2$$
$$= C^4H^4O^4 + C^2O^2.AzH^2.AzH.C^4H^3O^2.$$

Le formo-uréide a été obtenu par action directe de l'acide formique sur l'urée (A. Geuther, E. Scheitz et E. Marsh).

Ces méthodes ne permettent d'obtenir que des urées monosubstituées.

On obtient les urées bisubstituées par action de l'oxychlorure de carbone sur les amides :

$$C^2O^2Cl^2 + \underbrace{2(C^4H^3O^2,AzH^2)}_{\text{Acétamide.}} = 2HCl + \underbrace{C^2H^2Az^2O^2(C^4H^3O^2)^2}_{\text{Diacéto-uréide.}}.$$

Propriétés. — Ces uréides sont solides, cristallisables, incolores, plus ou moins solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Chauffés, ils donnent des amides et de l'acide cyanurique, dédoublement comparable à celui de l'urée dans les mêmes conditions.

De même que les acides ou les alcalis, plus ou moins concentrés, à tempéra-

ture plus ou moins élevée, dédoublent les amides en ammoniaque et acide par hydratation, de même ces uréides régénèrent l'acide et l'urée ou ses produits d'hydratation, acide carbonique et ammoniaque.

Les aldéhydes sont sans action (H. Schiff).

FORMYLURÉIDE.

Éq... $C^4H^4Az^2O^4 = C^2H^4Az^2O^2(C^2O^2)$.
At... $C^2H^4Az^2O^2 = COAz^2H^3,CHO$.

Syn. — *Formylurée.*

Le formyluréide s'obtient en maintenant pendant quelque temps à 100 degrés de l'acide formique et de l'urée; la masse est ensuite chauffée à feu nu jusqu'à l'ébullition.

Il se produit des petits cristaux blancs de formyluréide.

Ils sont très peu solubles dans l'alcool absolu froid, d'autant plus solubles dans l'alcool hydraté qu'il contient plus d'eau, facilement solubles dans l'eau, fusibles à 159 degrés.

ACÉTO-URÉIDE.

Éq... $C^6H^6Az^2O^4 = C^2H^4Az^2O^2(C^4H^2O^2)$.
At... $C^3H^6Az^2O^2 = COAz^2H^3(C^2H^3O)$.

On obtient l'acéto-uréide par réaction du chlorure acétique sur l'urée (M. Zinin). Les deux corps réagissent à froid; quand la réaction est terminée, on chauffe à 120 degrés, l'excès de chlorure acétique se volatilise. Après refroidissement, on fait dissoudre la masse dans l'alcool bouillant et l'acéto-uréide se sépare en cristaux par le refroidissement.

On l'obtient encore par action de l'acide acétique anhydre sur l'urée, réaction indiquée déjà. On chauffe le mélange jusqu'à ébullition de l'anhydride acétique. On ajoute de l'eau et l'uréide se sépare.

Propriétés. — Longues aiguilles rectangulaires, striées et brillantes. 100 parties d'alcool froid en dissolvent 1 partie; 10 parties d'alcool bouillant dissolvent 1 partie d'acéto-uréide. Corps peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante qui, par refroidissement, l'abandonne en cristaux prismatiques groupés autour d'un centre commun. Ces cristaux sont à base rhombe et à sommets dièdres.

Chauffés, les cristaux d'acéto-uréide fondent à 200 degrés, mais se subliment déjà vers 160 degrés; chauffés fortement, ils donnent de l'acide cyanurique et de l'acétamide conformément à la réaction générale des uréides.

Cet uréide ne précipite ni par l'acide nitrique, ni par le nitrate mercurique.

BROMACÉTYL-URÉIDE.

Éq... $C^6H^5BrAz^2O^4$.
At... $C^3H^5BrAz^2O^2 = COAzH^3(C^2H^2BrO)$.

On l'obtient en introduisant 3 parties d'urée dans 5 parties de bromure de bromacétyle. La réaction qui s'établit d'elle-même est vive, on doit la modérer en refroidissant le mélange.

On purifie le produit par cristallisation dans l'alcool faible.

Corps en aiguilles peu solubles dans l'eau froide et qui est décomposé par l'eau bouillante. Un excès d'ammoniaque alcoolique le transforme en glycolylurée (hydantoïne) (Baeyer) :

$$C^2O^2Az^2H^3(C^4H^2BrO^2) + AzH^3 = AzH^4Br + C^2O^2Az^2H^2(C^4H^2O^2).$$

D'après M. Mulder, il se formerait un corps qu'il nomme *diglycolamidodiuramide*, dont la formule atomique serait :

$$AzH\begin{cases}CH^2 - CO - AzH - CO - AzH^2\\CH^2 - CO - AzH - CO - AzH^2,\end{cases}$$

et du *triglycolamidotriuramide*, $(AzH^2—CO—AzH—CO—CH^2)^{33}Az$. M. Baeyer maintient que la réaction est conforme à la formule qu'il a donnée. Quant aux deux amines-uréides de M. Mulder, ils se forment quand la quantité d'ammoniaque alcoolique employée est faible.

TRIBROMACÉTYLURÉIDE.

Éq... $C^6H^3Br^3Az^2O^4$.
At... $C^3H^3Br^3Az^2O^2 = COAzH^3(C^2Br^3O)$.

Théoriquement cet uréide doit se former par action du bromure de tribromacétyle sur l'urée.

Il a été obtenu en ajoutant du brome en excès à une solution aqueuse saturée d'acide dibromobarbiturique ou dibromomalonyluréide :

$$C^2O^2Az^2H^2(C^6Br^2O^4) + H^2O^2 + Br^2 = HBr + C^2O^4 + C^2O^2Az^2H^3(C^4Br^3O^2).$$

La réaction se produit au bout de quelques heures de contact; en attendant, jusqu'au lendemain il se dépose des cristaux de tribromacétyluréide coloré en jaune par du brome. Ces cristaux, exposés d'abord à l'air humide, sont ensuite purifiés par cristallisation dans l'alcool. Prismes incolores, fusibles à 140 degrés, ou à 148 degrés (Henry), se solidifiant à 123 degrés, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool. Le tribromacétyluréide irrite fortement les muqueuses.

Cet uréide se décompose sous l'influence de l'eau bouillante, des acides et des bases, en urée, bromoforme et acide carbonique. L'ammoniaque le transforme en bromoforme et biuret :

$$C^2O^2Az^2H^3(C^4Br^3O^2) + AzH^3 = C^2Br^3H + C^2O^2Az^2H^3(C^2O^2,AzH^2).$$

CHLORACÉTYLURÉIDE.

Éq... $C^6H^5ClAz^2O^4 = C^2O^2Az^2H^3(C^4H^2ClO^2)$.
At... $C^3H^5ClAz^2O^2 = COAz^2H^3(C^2HClO)$.

Corps obtenu par action du chlorure d'acétyle chloré sur l'urée (M. Jazukowitsch).

Fines aiguilles incolores, à peu près insolubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'eau bouillante, assez solubles dans l'alcool chaud.

TRICHLORACÉTYLURÉIDE.

Éq... $C^6H^3Cl^3Az^2O^4 = C^2O^2Az^2H^3(C^4Cl^3O^2)$.
At... $C^3H^3Cl^3Az^2O^2 = COAz^2H^3(C^2Cl^3O)$.

Obtenu par action du chlorure de trichloracétyle sur l'urée (M. A. Clermont).

Ou, en distillant un mélange d'urée, séchée à 40 degrés, et d'acide phosphorique anhydre.

On chauffe à 120 degrés l'amide distillé, et on le purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant.

Lamelles micacées presque insolubles dans l'eau bouillante.

CYANACÉTIQUE-URÉIDE.

Éq... $C^8H^5Az^3O^4 = C^2O^2Az^2H^3(C^4H^2.C^2Az.O^2)$.
At... $C^4H^5Az^3O^2 = COAz^2H^3(C^2H^2.CAz\ O)$ ou $AzH^2.CO.AzH(CO.CH^2.CAz)$.

Uréide formé en faisant réagir le chlorure de cyanacétyle sur l'urée (Mulder).

Corps cristallisé, fusible à 200-210 degrés en se décomposant, peu soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Il existe un dérivé méthylé, le cyanacétodiméthyluréide, qu'on doit rapprocher de cet uréide.

CYANACÉTODIMÉTHYLURÉIDE.

Éq... $C^{12}H^9Az^3O^4$.
At... $C^6H^9Az^3O^2 = AzH.CH^3.CO.Az.CH^3(CO.CH^2.CAz)$.

Cet uréide s'obtient en faisant réagir le chlorure cyanacétique sur la diuréthylurée (Mulder).

Corps cristallisable ; non fusible, et supportant sans se décomposer une température de 260 degrés.

L'eau bromée le transforme en dibromodiméthylmalonylurée, dont la formule atomique est :

$$CO\langle\begin{matrix}Az.CH^3.CO\\Az\ CH^3.CO\end{matrix}\rangle CBr^2.$$

L'acide azotique concentré, sous l'influence de la chaleur, donne avec cet uréide deux composés rouge pourpre.

MÉTHYLACÉTURÉIDE.

Éq... $C^8H^8Az^2O^4$.
At... $C^4H^8Az^2O^2 = AzH(CH^3).CO.AzH(C^2H^3O)$.

Formation. — 1° On fait réagir une dissolution alcaline caustique sur un mélange de deux molécules d'acétamide et une molécule de brome (Hofmann). Il se forme d'abord de l'acétobromamide ; puis par action de la soude sur ce mélange d'acétobromamide et d'acétamide il se produit du méthylacétureide.

2° On chauffe de la méthylurée et de l'anhydride acétique (Hofmann).

Préparation. — On dissout 10 parties d'acétamide dans 13 parties de brome et à ce mélange bien froid on ajoute peu à peu de la lessive de soude à 10 pour 100, de façon à laisser la liqueur encore jaune. On chauffe alors doucement au bain-marie et on ajoute encore un peu de soude de façon à avoir une dissolution qui reste incolore. On évapore alors, et les cristaux qui se produisent sont repris par l'eau dans laquelle ils se reforment de nouveau (Hofmann, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XIV, p. 2725).

Propriétés. — Corps cristallisant en prismes monocliniques fusibles à 180 degrés. Il est sensiblement soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante, peu soluble dans l'alcool et encore moins soluble dans l'éther.

Un peu au-dessus de son point de fusion, il se décompose en acide carbonique, ammoniaque, méthylamine. Par la distillation sèche il donne de l'éther diméthylcyanurique, de l'acétamide, du méthylacétamide et un peu d'éther triméthylcyanurique.

L'eau bouillante le décompose en gaz carbonique, gaz ammoniac, méthylamine et acide acétique.

Les acides et les alcalis le décomposent conformément aux règles générales.

CHLOROMÉTHYLCHLORACÉTO-URÉIDE.

Éq... $C^8H^6Cl^2Az^2O^4$.
At... $AzH(CH^2Cl).CO.AzH.CO.CH^2Cl$.

Corps obtenu par Hofmann (*Ber.*, t. XVIII, p. 2735), fusible à 180 degrés, peu soluble, décomposable par les acides ou les alcalis en formaldéhyde et acide chloracétique.

DIMÉTHYLACÉTO-URÉIDE.

Éq... $C^{12}H^9Az^3O^4$.
At... $AzH(CH^3).CO.Az(CH^3).CO.CH^2.CAz$.

Obtenu par le chlorure cyanacétique et la diuréthylurée (Mulder, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XII, p. 466). Cristaux infusibles et indécomposables à 260 degrés. L'eau de brome le transforme en dibromodiméthylmalonylurée.

ÉTHYLACÉTYLURÉIDE.

Éq... $C^{10}H^{10}Az^2O^4$.
At... $C^5H^{10}Az^2O^2 = AzH.C^2H^5.CO.AzH(C^2H^3O)$.

Composé obtenu par action de l'éthylurée sur le chlorure acétique (Leuckart).

Il cristallise dans l'éther en gros prismes fusibles à 120 degrés, sublimables à plus haute température, légèrement solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

ÉTHYLPROPIONYLURÉIDE.

Éq... $C^{12}H^{12}Az^2O^4$.
At... $C^6H^{12}Az^2O^2 = AzH(C^2H^5).CO.AzH(C^3H^5O)$.

Il est obtenu au moyen du propionamide, 2 molécules, et du brome, 1 molécule, en présence d'une dissolution alcaline. Corps en fines aiguilles fusibles à 100 degrés, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

BUTYRO-URÉIDE.

Éq... $C^{10}H^{10}Az^2O^4$.
At... $C^5H^{10}Az^2O^2$.

Obtenu au moyen du chlorure butyrique et de l'urée (Moldenhauer).

Petites écailles ou paillettes minces fusibles à 176 degrés (Zinin).

PROPYLBUTYRYLURÉE.

Éq... $C^{16}H^{16}Az^{2}O^{4}$.
At... $C^{8}H^{16}Az^{2}O^{2} = AzH(C^{3}H^{7}).CO.AzH(C^{4}H^{7}O)$.

On mélange 2 molécules d'isobutyramide, 1 molécule de brome et de la lessive de potasse.

Au moyen d'un mélange d'alcool et d'eau on a des cristaux plats, fusibles à 36 degrés.

Ce corps est très peu soluble dans l'eau, et facilement soluble dans l'alcool ou dans l'éther.

VALÉRYLURÉIDE.

Éq... $C^{12}H^{12}Az^{2}O^{4}$.
At... $C^{6}H^{12}Az^{2}O^{2}$.

L'isovaléryluréide s'obtient par le même procédé que l'uréide précédent.

Cristaux prismatiques microscopiques, presque insolubles dans l'eau froide et dans l'alcool et fusibles à 191 degrés.

ISOBUTYLVALÉRYLURÉE.

Éq... $C^{20}H^{20}Az^{2}O^{4}$.
At... $AzH(C^{4}H^{9}).CO.AzH(C^{5}H^{9}O)$.

Ce composé a été préparé par Hofmann (*Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XV, p. 758).

Il est en aiguilles plates, brillantes, douées d'un éclat soyeux, et fusibles à 102 degrés.

Cet uréide est peu soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool et dans l'éther.

AMYLCAPROYLURÉIDE.

Éq... $C^{24}H^{24}Az^{2}O^{4}$.
At... $C^{12}H^{24}Az^{2}O^{2}$.

On le prépare avec l'amide de l'acide normal.

Cristaux plats fusibles à 97 degrés, insolubles dans l'eau.

ISOAMYLISOCAPROYLURÉIDE.

At... $AzH(C^5H^{11}).CO.AzH(C^6H^{11}O)$.

Il est préparé avec l'amide de l'acide isobutylacétique. Corps fusible à 94 degrés.

HEXYLŒNANTHYLURÉIDE.

Éq... $C^{28}H^{28}Az^2O^4$.
At... $AzH(C^6H^{13}).CO.Az.H(C^7H^{13}O)$.

Cristaux brillants, blanc perlé, fusibles à 97 degrés.

Indiquons simplement les composés suivants :

HEPTYLOCTOXYLURÉIDE, éq. $C^{32}H^{32}Az^2O^4$. — Lamelles blanc gras, fusibles à 101-102 degrés.

OCTYLNONYLURÉIDE, éq. $C^{36}H^{36}Az^2O^4$. — Corps fusible à 97 degrés.

NONYLDÉCOXYLURÉIDE, $C^{40}H^{40}Az^2O^4$. — Corps fusible à 101 degrés.

TRIDÉCYLMYRISTYLURÉIDE, $C^{56}H^{56}Az^2O^4$. — Cristaux obtenus dans l'alcool, fusibles à 103 degrés.

SEPTODÉCYLSTÉARYLURÉIDE, $C^{72}H^{72}Az^2O^4$. — Lamelles blanc perlé, fusibles à 112 degrés.

CHLOROCROTONYLURÉIDE.

Éq... $C^{10}H^7ClAz^2O^4$.
At... $C^5H^7ClAz^2O^2 = AzH^2.CO.AzH.C^4H^4ClO$.

Le β-chlorocrotonyluréide a été obtenu en chauffant à 105-110 degrés le cyanhydrate de butylchloral avec un excès d'urée (Pinner, Klein).

Corps insoluble dans l'eau froide, fusible et se décomposant à 216 degrés.

DIACÉTYLURÉIDE.

Éq... $C^{10}H^8Az^2O^6$.
At... $C^5H^8Az^2O^3 = CO(AzH.C^2H^3O)^2$.

Quand on chauffe pendant une heure vers 50-60 degrés de l'oxychlorure de carbone liquide et de l'acétamide, il se forme du diacétyluréide, en même temps qu'il se produit du chlorure acétique, de l'acétonitrile, et du gaz carbonique (Schmidt).

Les formules suivantes rendent compte de la réaction :

$$2(C^4H^5AzO^2) + C^2O^2Cl = C^2H^2(C^4H^3O^2)Az^2O^2 + 2\,HCl;$$
$$2(C^4H^5AzO^2) + C^2O^2Cl = C^4H^3ClO^2 + C^2H^3.C^2Az + C^2O^4 + AzH^4Cl.$$

Cet uréide cristallise en aiguilles dans l'alcool ; il est sublimable sans décomposition.

Aiguilles peu solubles dans l'eau froide et dans l'alcool. Primitivement, ce corps avait été qualifié carbonyldiacétamide.

DEUXIÈME FAMILLE : URÉIDES D'ACIDES BIBASIQUES SIMPLES

PREMIER GENRE. — COMBINAISON DE 1 MOLÉCULE URÉE ET 1 MOLÉCULE ACIDE BIBASIQUE AVEC ÉLIMINATION DE 1 MOLÉCULE D'EAU

L'urée et les acides bibasiques peuvent se combiner avec élimination de 1 molécule ou de 2 molécules d'eau ; d'où 2 espèces d'uréides :

$$A + C^2H^4Az^2O^2 - H^2O^2;$$
$$A + C^2H^4Az^2O^2 - 2H^2O^2.$$

$A + C^2H^4Az^2O^2 - H^2O^2$ représente les acides uramiques qui donneront des amides, des éthers, etc.

On peut aussi qualifier ces acides uramiques : uréides à radical univalent.

$A + C^2H^4Az^2O^2 - 2\,H^2O^2$ représente des uréides à radical acide bivalent.

Mais on peut avoir aussi :

$A + 2\,C^2H^4Az^2O^2 - 2\,H^2O^2$, qui est un diuréide.

Si l'on considérait l'acide carbonique comme acide bibasique, on aurait un exemple simple de triuréide :

$$2A + 3\,C^2H^4Az^2O^2 - 3\,H^2O^2;$$
$$2(C^2H^2O^6) + 3\,C^2H^4Az^2O^2 - 3\,H^2O^2.$$

Acides uramiques.

Préparation. — Il n'y a pas de procédé général de préparation de ces acides.

Certains se forment dans les conditions suivantes :

1° En chauffant à 120 degrés l'urée et l'anhydride succinique, on a l'acide succinurique :

$$C^2H^4Az^2O^2 + C^8H^4O^6 = C^2O^2Az^2H^3(C^8H^5O^6).$$

Quand on veut appliquer ce procédé à d'autres acides, on remarque souvent une perte de gaz carbonique.

2° L'oxalylurée a donné avec l'eau de chaux, ou le carbonate de chaux et l'eau, l'acide oxaluramique :

$$C^2O^2Az^2H^2(C^4O^4) + H^2O^2 = C^2O^2Az^2H^3(C^4O^4.O^2H).$$

3° Par action du chlorure d'éthyloxalyle sur l'urée, on a formé l'éther oxaluramique :

$$C^2O^2Az^2H^4 + Cl.C^4O^4.O^2C^4H^5 = HCl + C^2O^2.Az^2H^3(C^4O^4.O^2C^4H^5).$$

4° En chauffant de l'urée et de l'oxaméthane (éther éthyloxamique), on a l'amide oxaluramique :

$$C^2O^2Az^2H^4 + C^4H^5O^2.C^4O^4.AzH^2 = C^4H^6O^2 + C^2O^2Az^2H^3(C^4O^4.AzH^2).$$

Propriétés. — Acides monobasiques, donnant des sels, des amides et des éthers. L'eau bouillante régénère l'acide bibasique et l'urée :

$$C^2H^4Az^2O^2(A - H^2O^2) + H^2O^2 = C^2H^4Az^2O^2 + A.$$

Les solutions alcalines agissent de même, mais de plus hydratent l'urée :

$$C^2H^4Az^2O^2(A - H^2O^2) + 2\,H^2O^2 = A + C^2O^4 + 2\,AzH^3.$$

Les corps avides d'eau en font des uréides analogues à l'oxalyluréide :

$$C^2H^4Az^2O^2(A - H^2O^2) - H^2O^2 = C^2H^4Az^2O^2.A - 2\,H^2O^2.$$

Cette réaction a été appliquée à l'acide oxaluramique. Examinons les principaux acides uramiques.

ACIDE OXALURAMIQUE.

Éq... $C^6H^4Az^2O^8$.

At... $C^3H^4Az^2O^4 = CO \begin{cases} AzH - CO - C \\ AzH^2. \end{cases}$

Syn. — *Acide oxalurique.*

Cet acide dérive de l'oxalate mono-uréique par perte de H^2O^2 :

$$C^4H^2O^8.C^2H^4Az^2O^2 - H^2O^2 = C^6H^4Az^2O^8.$$

D'après Schunck, cet acide existe en petite quantité à l'état de sel ammoniacal dans l'urine humaine.

Formation. — On chauffe l'acide parabanique $C^6H^2Az^2O^6$ avec un alcali (Liebig et Wœhler) :

$$C^6H^2Az^2O^6 + H^2O^2 = C^6H^4Az^2O^8.$$

Inversement, M. Grimaux a transformé l'acide oxalurique en acide parabanique en arrosant l'acide oxalurique de 3 fois son poids d'oxychlorure de phosphore et en portant le mélange au bain d'huile à une température de 200 degrés.

L'alloxane, en présence d'un peu d'acide cyanhydrique, est transformée par la potasse en acide oxalurique (Strecker) :

$$2\,C^8H^2Az^2O^8 + 2\,KHO^2 = C^2O^4 + \underbrace{C^8H^3KAz^2O^8}_{\text{Dialurate de potasse.}} + \underbrace{C^6H^3KAz^2O^8}_{\text{Oxalurate de potasse.}}.$$

On traite l'urée par le chlorure éthyloxalique. On obtient ainsi l'éther éthyloxalurique (Henry).

Préparation. — On dissout l'oxalyluréide dans l'ammoniaque et l'on porte la solution à l'ébullition ; par le refroidissement, elle se prend en longs cristaux d'oxaluramate d'ammoniaque. Ce sel est séparé, exprimé et repris par l'eau chaude ; dans la solution, on ajoute un acide minéral, puis on refroidit rapidement : l'acide oxaluramique se dépose en poudre blanche.

Propriétés. — Poudre blanche cristalline, très peu soluble dans l'eau froide, rougissant le tournesol et neutralisant parfaitement les alcalis.

C'est un acide monobasique.

L'eau bouillante le décompose à la longue en urée et acide oxalique par fixation d'une molécule d'eau. L'oxychlorure de phosphore le transforme en acide parabanique (M. Grimaux).

Sels.

Les oxalurates sont cristallisables et généralement peu solubles dans l'eau. L'oxalurate de chaux, qui se forme quand on ajoute à une solution étendue d'oxalurate d'ammoniaque du chlorure de calcium, ne précipite pas ; mais, si l'on chauffe à l'ébullition, on voit se précipiter immédiatement des cristaux d'oxalate de chaux ; cette réaction est caractéristique.

Sel d'ammoniaque, $C^6H^3AzH^4Az^2O^8$. — Sel neutre, cristallisé en aiguilles brillantes, groupées en étoiles et peu solubles dans l'eau.

Sel de potasse, $C^6H^3KAz^2O^8 + H^2O^2$. — Cristaux rhombiques, cristallisant avec 1 molécule d'eau, peu solubles dans l'eau froide. Au rouge, ils sont transformés en cyanure de potassium et en carbonate de potasse.

Sel de soude, $C^6H^3NaAz^2O^8$. — Cristaux mal formés, réunis en masse, bien moins solubles que les cristaux du sel de potasse.

Sel de chaux, $C^6H^3CaAz^2O^8 + H^2O^2$, en atomes $(C^3H^3Az^2O^4)^2Ca + 2\ H^2O$. — Cristaux fins et allongés, solubles dans 483 parties d'eau à 15 degrés et dans 20 parties d'eau bouillante. On l'obtient, soit comme il a été dit plus haut, soit en saturant du carbonate de chaux par l'acide parabanique.

Sel d'argent, $C^6H^3AgAz^2O^8$. — On ajoute de l'azotate d'argent à une solution du sel d'ammoniaque. Il se sépare un précipité floconneux, qui se dissout dans l'eau bouillante et cristallise par le refroidissement en fines aiguilles.

Recherche de l'acide oxalurique. — Schunck avait indiqué la présence de l'acide oxalurique dans l'urine; l'exactitude de cette affirmation fut contestée, mais le fait fut reconnu exact par Neubauer. On peut du reste profiter, pour rechercher l'acide oxalurique dans l'urine, de la propriété que possède le charbon animal de l'enlever à ce liquide. On filtre environ 50 litres d'urine à travers une couche épaisse de charbon; quand le liquide commence à passer coloré, on prend d'autre charbon. On réunit tout le charbon, on le lave à l'eau, on le sèche et on l'épuise par l'alcool bouillant. L'alcool est distillé et le résidu cède à l'eau de l'oxalurate d'ammoniaque qu'on purifie par dialyse.

En vertu de sa fonction acide, l'acide oxalurique doit, en se combinant avec les alcools, la combinaison étant accompagnée d'une élimination d'eau, donner des éthers.

ÉTHER ÉTHYLOXALURIQUE.

Éq... $C^{10}H^8Az^2O^8 = C^6H^4Az^2O^8.C^4H^4$.
At... $C^5H^8Az^2O^4 = C^3H^3.C^2H^5.Az^2O^4$.

Composé obtenu indirectement par Henry en traitant un excès d'urée par du chlorure éthylglyoxylique $C^4(C^4H^5)ClO^6$:

$$C^4(C^4H^5)ClO^6 + C^2H^4Az^2O^2 = HCl + C^6H^3(C^4H^5)Az^2O^8.$$

Il est obtenu directement par action de l'oxalurate d'argent sur l'iodure d'éthyle (M. Grimaux) :

$$C^6H^3AgAz^2O^8 + C^4H^5I = AgI + C^6H^3(C^4H^5)\ Az^2O^8.$$

Propriétés. — L'oxalurate d'éthyle cristallise en aiguilles blanches et soyeuses, fusibles en se décomposant à 177-178 degrés, se décomposant à 160-170 degrés en oxaméthane et acide cyanurique. Cet éther est presque insoluble dans l'eau froide et dans l'alcool, à peu près insoluble dans l'éther. Il se dissout dans l'alcool bouillant, qui le laisse déposer sous forme d'une poudre cristalline. L'eau bouillante finit par le décomposer. Il se dissout facilement dans les acides

et dans les alcalis; la baryte à chaud le transforme en alcool, acide oxalique et urée, tandis qu'une dissolution alcoolique ammoniacale donne de l'oxaluramide, $C^6H^5Az^3O^6$.

Des vapeurs d'acide cyanurique, arrivant dans de l'oxaméthane chauffé à 130 degrés, donnent un isomère de l'éther éthyloxalurique (M. Grimaux).

Cet éther a pour formule $(C^{10}H^8Az^2O^8)^3 = C^{30}H^{24}Az^6O^{24}$. Il est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans 30 parties d'eau bouillante. Par le refroidissement, cette solution l'abandonne en aiguilles brillantes, passant par l'état pâteux et fondant vers 155-160 degrés.

Amides oxaluriques.

OXALURAMIDE.

Éq... $C^6H^5Az^3O^6$.
At... $C^3H^5Az^3O^3 = C^3H^4Az^2O^3.AzH^2$ ou $AzH^2.CO.AzH.C^2O^2.AzH^2$.

SYN. — *Amide oxalurique, Oxalane.*

Cet amide a été découvert par Rösing et Schischkoff. Liebig et Strecker en établirent la formule, Strecker reconnut sa nature.

Préparation. — 1° On prépare cet amide en ajoutant, à une solution étendue d'alloxane, une certaine quantité d'acide cyanhydrique, puis de l'ammoniaque. Un précipité d'oxaluramide se sépare immédiatement.

Le liquide renferme de l'acide dialurique et la totalité de l'acide cyanhydrique ajouté. En fait, la présence de cet acide est nécessaire à la réaction, mais son rôle n'est point expliqué :

$$2\,C^8H^2Az^2O^8 + H^2O^2 + AzH^3 = C^6H^5Az^3O^6 + C^8H^4Az^2O^8 + C^2O^4.$$

2° Il se forme encore par l'action à 120 degrés d'une solution alcoolique d'ammoniaque sur l'éther éthyloxalurique (Salomon) :

$$C^{10}H^8Az^2O^8 + AzH^3 = C^4H^6O^2 + C^6H^3Az^2O^6.AzH^2.$$

3° On chauffe l'oxalyluréide à 100 degrés avec de l'ammoniaque alcoolique (Menschutkin).

Quand, dans le premier procédé (1°), on remplace l'ammoniaque par une amine, on a l'alcalamide correspondant.

Propriétés. — Poudre blanche cristalline, insoluble dans l'eau froide; elle est transformée, par une ébullition prolongée, en oxaluramate, puis en oxalate et urée. La potasse à froid en dégage de l'ammoniaque; par une ébullition prolongée, tout est transformé en oxalate.

Cet amide se dissout dans l'acide sulfurique concentré et par addition d'eau précipite inaltéré (Strecker).

Menschutkin a décrit un diméthyloxuramide ; Laurent et Gerhardt ont obtenu un phényloxuramide.

Disons quelques mots de ces deux corps.

Diméthyloxuramide, $C^{10}H^9Az^3O^6$. — Menschutkin chauffe à 100 degrés de l'ammoniaque alcoolique et une solution éthérée d'acide diméthylparabanique. Gros cristaux allongés, fusibles en se décomposant à 225 degrés, partiellement sublimables.

Phényloxaluramide, $C^{18}H^9Az^3O^6$. — Découvert par Laurent et Gerhardt. On chauffe légèrement de l'acide parabanique pulvérisé avec de l'aniline ; le mélange se prend immédiatement en une masse que l'on lave à l'alcool bouillant pour enlever l'excès d'acide parabanique ou d'aniline.

Ou encore, on ajoute de l'aniline à une dissolution bouillante d'acide parabanique ; l'aniline se dissout et les cristaux de l'amide se séparent bientôt. Ou, enfin, on fait réagir acide cyanhydrique, aniline et alloxane (Strecker).

Propriétés. — Poudre cristalline blanche, à reflets nacrés, insoluble dans l'eau et l'alcool aussi bien à chaud qu'à froid ; chauffée, elle fond à haute température en dégageant, entre autres produits, de l'acide cyanhydrique.

Chauffée avec la potasse, elle se décompose très facilement en donnant de l'aniline et de l'ammoniaque.

ACIDE SUCCINURIQUE.

Éq... $C^{10}H^8Az^2O^8$.

At... $C^5H^8Az^2O^4 = CO\langle^{AzH^2}_{AzH(C^4H^4O^2.OH)}$.

Syn. — *Acide succinocarbamique.*

On le forme en chauffant à 120 degrés de l'anhydride succinique et de l'urée (Pike).

Préparation. — On chauffe à 120 degrés une molécule d'anhydride et une molécule d'urée ; la masse fond, puis se solidifie subitement. On reprend par l'eau bouillante et l'acide succinurique se dépose de sa solution par le refroidissement.

Propriétés. — Petites écailles brillantes, presque insolubles dans l'eau froide, l'alcool et l'éther, assez solubles dans l'eau chaude et dans l'acide acétique. Chauffés rapidement, ces cristaux fondent à 203-205 degrés ; chauffés lentement, ils fondent en se décomposant complètement à 195 degrés.

L'acide sulfurique dissout cet acide en toute proportion sans le décomposer.

Les sels alcalins sont solubles, ceux de mercure et d'argent sont insolubles.

A l'acide succinurique se rattachent les composés suivants :

AMIDE MÉTHYLSUCCINURIQUE.

Éq... $C^{12}H^{11}Az^{3}O^{6} = C^{10}H^{6}(C^{2}H^{3})Az^{2}O^{6}.AzH^{2}$.

At... $C^{6}H^{11}Az^{3}O^{3} = CO\begin{cases}AzH^{2}\\Az.CH^{3}(C^{4}H^{4}O^{2}.OH).\end{cases}$

On peut conserver du doute sur la formule de constitution ici donnée.

On chauffe, pour avoir cet amide, à 100 degrés, de l'ammoniaque alcoolique et de la méthylsuccinylurée (Menschutkin).

Cristaux fusibles à 205-207 degrés, très difficilement solubles dans l'alcool bouillant.

ACIDE ÉTHYLSUCCINURIQUE.

Éq... $C^{14}H^{12}Az^{2}O^{8} = C^{10}H^{7}(C^{4}H^{5})Az^{2}O^{8}$.

At... $C^{7}H^{12}Az^{2}O^{4} = CO\begin{cases}AzH^{2}\\Az(C^{2}H^{5})(C^{4}H^{4}O^{2}.OH).\end{cases}$

On laisse en contact un certain nombre d'heures une solution aqueuse, saturée à froid, d'éthylsuccinylurée et un tiers de son volume d'acide sulfurique étendu, dans la proportion de 1 partie d'acide pour 5 parties d'eau.

Longues aiguilles obtenues au moyen de l'alcool bouillant, cet uréide étant peu soluble dans l'alcool froid et dans l'eau.

Il fond à 166,5-167 degrés, et se décompose à 180-200 degrés en succinimide, eau et éther éthylisocyanique.

Son sel d'argent $C^{14}H^{11}AgAz^{2}O^{8}$ est un précipité qu'on peut faire cristalliser dans l'eau bouillante. Il se sépare par le refroidissement en écailles cristallines ou en aiguilles.

L'*amide* de cet acide a été obtenu par Menschutkin. Il s'obtient par action d'une solution alcoolique d'ammoniaque à 200 degrés sur l'éthylsuccinylurée. La formule de cet amide est $C^{14}H^{13}Az^{3}O^{6} = C^{14}H^{11}Az^{2}O^{6}.AzH^{2}$.

C'est un corps très peu soluble dans l'alcool, dans lequel on peut le faire cristalliser, et cristallisable en aiguilles fusibles à 195-196 degrés.

SUCCINYLDIURÉE.

Éq... $C^{12}H^{10}Az^{4}O^{8}$.

$$\text{At...}\ C^{6}H^{10}Az^{4}O^{4} = \begin{matrix}CO\begin{cases}AzH^{2}\\AzH\end{cases}\\CO\begin{cases}AzH\\AzH^{2}\end{cases}\end{matrix}\Big\rangle(C^{4}H^{4}O^{2}.$$

On chauffe 2 molécules d'urée avec un peu plus de 1 molécule de chlorure succinique à 60-70 degrés (Conrad).

Poudre incolore, presque insoluble dans l'alcool et l'éther, et très difficilement soluble dans l'eau bouillante.

Elle se dissout à froid sans décomposition dans les lessives alcalines, mais à l'ébullition une solution de potasse dédouble ce composé en gaz carbonique, ammoniaque et acide succinique.

DEUXIÈME GENRE. — COMBINAISON DE 1 MOLÉCULE D'URÉE AVEC 1 MOLÉCULE D'ACIDE BIBASIQUE, AVEC ÉLIMINATION DE 2 MOLÉCULES D'EAU, ET DÉRIVÉS DE CES URÉIDES

Ces uréides se divisent en mono-uréides et poly-uréides.

L'action des chlorures acides sur l'urée fournit, non un mono-uréide, mais un diuréide.

Le chlorure de succinyle donne ainsi avec l'urée du succinyl-diuréide (Pike, Schmidt).

On n'a pas de procédé général de préparation de ces uréides; cependant l'action de l'urée sur l'éther oxalique ayant donné de l'oxalyluréide (MM. Grimaux et G. Vogt), le trichlorure de phosphore ayant aussi donné de l'oxalyluréide par action sur un mélange d'urée et d'acide oxalique (Ponomareff), on est en droit d'espérer que ces méthodes synthétiques seront susceptibles d'une application plus ou moins générale.

L'oxamide à 180 degrés et le chlorure de carbonyle ont donné aussi de l'oxalyluréide, d'après Basarow, et du carbonyl-diuréide, d'après Schmidt.

Les mono-uréides sont solubles, cristallisables, plus ou moins solubles dans l'eau et dans l'alcool. Ils sont doués de propriétés acides énergiques et donnent avec les alcalis des sels neutres.

« Ces sels résultent de la substitution de métaux aux atomes d'hydrogène des groupes AzH, qui, par suite de la présence d'un groupe fortement négatif, contractent le caractère de l'hydrogène des acides » (Henninger).

Ces uréides se conduisent généralement comme acides monobasiques, quelquefois comme acides bibasiques.

Par hydratation, ces uréides se transforment en urée et en l'acide générateur; mais, par hydratation incomplète, il peut se former un acide uramique.

OXALYLURÉIDE.

Éq... $C^6H^2Az^2O^6$.

At... $C^3H^2Az^2O^3 = CO \left\langle \begin{matrix} AzH - CO \\ | \\ AzH - CO. \end{matrix} \right.$

SYN. — *Acide parabanique, Oxalylurée.*

L'acide parabanique a été découvert par Liebig et Wœhler. Il représente, comme le disait Gerhardt, de l'oxalate d'urée, moins 2 molécules d'eau; il est donc comparable aux amides :

$$C^2H^4Az^2O^2 + C^4H^2O^8 - 2H^2O^2 = C^6H^2Az^2O^6.$$

Cette formule montre que l'acide parabanique est de l'oxalylurée.

M. Menschutkin avait fait de l'oxalylurée un acide oximidocyanique.

Ce qui reviendrait à donner à l'urée la formule de constitution du cyanate d'ammoniaque.

Il est plus simple d'admettre :

Éq... $C^2AzH.C^2O^2.O^2.AzHC^2O^2$.

At... $CO\left\langle\begin{array}{l}AzH.CO\\ \quad\quad\ |\\ AzH.CO.\end{array}\right.$

Aux raisons déjà données pour faire admettre cette formule, M. Grimaux ajoute les considérations suivantes :

« M. Henry a fait de l'oxalurate d'éthyle dont la constitution peut être déduite de la synthèse elle-même. »

La production de l'acide parabanique au moyen des uréides pyruviques mène à la même constitution.

Il convient d'ajouter encore que la formule de constitution de M. Menschutkin fait difficilement concevoir la transformation de l'oxalyluréide en acide oxalique et urée par simple hydratation.

Formation. — 1° L'oxalyluréide se forme toutes les fois que l'acide urique est soumis à l'action d'oxydants énergiques (acide azotique, chlorate de potasse et acide chlorhydrique, peroxyde de manganèse et acide sulfurique). Il est primitivement transformé en alloxane :

$$\underbrace{C^2O^2Az^2H^2(C^6O^6)}_{\text{Alloxane.}} + O^2 = C^2O^4 + \underbrace{C^2O^2Az^2H^2(C^4O^4)}_{\text{Oxalyluréide.}}.$$

On l'obtient encore en partant de l'acide urique :

$$\underbrace{C^{10}H^4Az^4O^6}_{\text{Acide urique.}} + 2\,O^2 + H^2O^2 = C^2O^4 + C^6H^2Az^2O^6 + C^2O^2.Az^2H^4\,;$$

2° Par action du brome et de l'eau sur l'acide urique (M. Hardy), la réaction est la même que celle indiquée à 1° ;

3° En traitant la guanine par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse (Strecker);

4° En faisant bouillir de l'uréide nitropyruvique avec de l'eau bromée;

5° En chauffant de l'acide oxalurique avec de l'oxychlorure de phosphore (M. Grimaux); ou en faisant agir le trichlorure de phosphore sur un mélange d'acide oxalique et d'urée (Ponomarew) :

$$C^2H^4Az^2O^2 + C^4H^2O^8 = C^2O^2.Az^2H^2.C^4O^4 + 2\,H^2O^2.$$

Préparation. — 1° On peut le préparer en appliquant le procédé de formation indiqué par M. Grimaux (5°).

2° A un mélange d'acide urique et d'un peu d'eau on ajoute un excès de brome.

3° On chauffe à 70 degrés 3 parties d'acide azotique, de densité 1,3 et on y ajoute par fraction et rapidement 1 partie d'acide urique. La solution est d'abord évaporée à feu nu et finalement au bain-marie. L'acide parabanique se sépare, on le fait recristalliser dans l'eau.

Propriétés. — Il cristallise en larges aiguilles qui sont des prismes monocliniques (Schabus), solubles dans 21,2 parties d'eau à 8 degrés.

C'est un acide monobasique, dont les sels sont très peu stables; par fixation d'eau, même à la température ordinaire, ils se transforment en oxaluramates. Les alcalis les dédoublent en acide oxalique et urée.

Les réducteurs énergiques, le zinc et l'acide chlorhydrique, par exemple, transforment cet acide en un produit de réduction, l'*oxalantine* (Limpricht) :

$$2\,C^6H^2Az^2O^6 + H^2 = C^{12}H^4Az^4O^{10} + H^2O^2.$$

Dans cette réaction, une molécule d'oxalyluréide fixe H^2 et se convertit en glyoxyluréide par transformation du radical oxalyle en glyoxyle; le glyoxyluréide se combine alors à une molécule d'oxalyluréide avec élimination de H^2O^2:

$$\underbrace{C^6H^4Az^2O^6}_{\text{Glyoxyl-uréide.}} + \underbrace{C^6H^2Az^2O^6}_{\text{Oxalyluréide.}} = H^2O^2 + \underbrace{C^{12}H^4Az^4O^{10}}_{\text{Oxalantine.}}.$$

L'oxalantine est à l'acide parabanique ce que l'alloxantine est à l'alloxane:

$$\underbrace{2\,(C^8H^2Az^2O^8)}_{\text{Alloxane.}} + H^2 = H^2O^2 + \underbrace{C^{16}H^4Az^4O^{14}}_{\text{Alloxantine.}};$$

$$\underbrace{2\,(C^6H^2Az^2O^6)}_{\text{Acide parabanique.}} + H^2 = H^2O^2 + \underbrace{C^{12}H^4Az^2O^{10}}_{\text{Oxalantine.}}.$$

L'acide sulfhydrique est sans action.

Quand, dans la préparation de l'acide parabanique avec l'acide urique et l'acide azotique, on maintient longtemps l'action de l'acide azotique, la température du mélange étant seulement 35 à 55 degrés, qu'on chauffe à la fin à 70 degrés, puis qu'on refroidit, il se sépare de beaux cristaux répondant à un hydrate d'acide parabanique $C^6H^2Az^2O^6 + H^2O^2$ (Tollens, Wagner). Ces cristaux sont solubles à 8 degrés dans 7 p., 4 d'eau. Ils perdent leur eau à 150-160 degrés et recristallisent ensuite dans l'eau sans eau de cristallisation.

Parabanates.

L'étude de ces sels est due à Menschutkin.

Parabanate d'ammoniaque, $C^6H.AzH^4.Az^2O^6$. — On le forme en précipitant

une solution d'acide parabanique dans l'alcool absolu par l'ammoniaque alcoolique.

C'est une poudre cristalline, insoluble dans l'alcool. Ce sel se décompose facilement sous l'influence de la chaleur; chauffé à 100 degrés, il se décompose et laisse de l'acide parabanique; quant à la solution aqueuse du sel, elle se transforme facilement par la chaleur en oxalurate d'ammoniaque. Chauffé en tube à 200 degrés avec de l'ammoniaque alcoolique, le sel ammoniacal se transforme en oxaluramide.

Parabanate de potasse, $C^6HKAz^2O^6$. — A une solution d'acide parabanique dans l'alcool, cette solution devant rester en excès, on ajoute de l'alcoolate de potasse. Le parabanate de potasse précipite immédiatement.

On ne peut préparer ce sel par action d'une solution alcoolique de potasse; dans ces conditions il se formerait uniquement de l'oxalurate de potasse.

Parabanate de soude, $C^6HNaAz^2O^6$. — Rien de spécial à dire de ce sel.

Parabanates d'argent. — On connaît deux parabanates d'argent: 1° Parabanate basique, $C^6Ag^2Az^2O^6 + H^2O^2$. Quand on ajoute de l'acide parabanique à une solution d'azotate d'argent, ce sel précipite. Le précipité est cristallin et renferme une molécule d'eau; il est insoluble dans l'eau et soluble dans l'acide azotique.

2° Parabanate neutre, $C^6HAgAz^2O^6$. — On précipite 2 molécules d'acide parabanique par 3 molécules d'azotate d'argent; on filtre pour séparer $C^6Ag^2Az^2O^6$ qui s'est formé; la liqueur filtrée est chauffée à 85-90 degrés et précipitée par l'ammoniaque. On sépare ce dernier précipité, on le divise dans l'eau, on ajoute goutte à goutte de l'acide azotique jusqu'à ce que le précipité soit aux trois quarts dissous; par addition d'ammoniaque à ce liquide chaud, on précipite $C^6HAgAz^2O^6$.

Ce sel est cristallin, insoluble dans l'eau et soluble dans l'acide azotique.

Parabanate d'urée, $C^6H^2[C^2H^4Az^2O^2]Az^2O^6$. — Ce sel, absolument comparable au sel ammoniacal, est en cristaux rhombiques à quatre pans. Il est difficilement soluble dans l'eau froide et soluble dans l'alcool (Hlasiwetz, *Jahr.*, 1856, p. 699).

DÉRIVÉS ALCOOLIQUES

ACIDE MÉTHYLPARABANIQUE.

$$\text{Éq...}\quad C^8H^4Az^2O^6 = C^6H.C^2H^3.Az^2O^6.$$

$$\text{At...}\quad C^4H^4Az^2O^3 = CO \Big\langle \begin{matrix} AzH & -CO \\ Az.CH^3. & -CO. \end{matrix}$$

Formation. — On chauffe de la méthylurée avec 5 à 6 parties d'acide azotique de densité égale à 1,3 (Hill).

On chauffe de la nitrosocréatinine à 100 degrés avec de l'acide chlorhydrique (Dessaignes).

On chauffe de la théobromine avec un mélange d'acide sulfurique, d'eau et de bichromate de potasse.

Hinteregger donne les proportions suivantes : théobromine, 6gr,50 ; bichromate de potasse, 12 grammes ; acide sulfurique, 14 grammes, et eau, 250 grammes.

On agite le liquide avec de l'éther qui sépare l'acide méthylparabanique.

Propriétés. — Cristaux allongés, brillants, peut-être du système rhombique, fusibles à 148 degrés (Maly, Hinteregger) ou à 149°,5 (Hill). Les alcalis les décomposent en acide oxalurique et méthylurée. Cet acide se dissout lentement et en petite quantité dans l'eau froide, facilement dans l'eau chaude, dans l'alcool et dans l'éther.

Corps sublimable, doué d'une réaction faiblement acide. Avec l'argent, il donne un composé cristallisable, $C^8H^3AgAz^2O^6$, soluble dans l'eau bouillante.

ACIDE DIMÉTHYLPARABANIQUE.

$$\text{Éq...}\quad C^{10}H^6Az^2O^6 = C^6(C^2H^3)^2Az^2O^6.$$

$$\text{At...}\quad C^5H^6Az^2O^3 = CO\begin{cases} Az - CH^3 - CO \\ Az - CH^3 - CO. \end{cases}$$

Syn. — *Cholestrophane.*

La cholestrophane se forme quand on chauffe de la caféine avec de l'acide azotique (Stenhouse).

Ou encore, on l'obtient en faisant agir le chlore sur la caféine en suspension dans l'eau (Rochleder).

Ou encore, en faisant réagir le parabanate d'argent et l'iodure de méthyle (Strecker).

Préparation. — On chauffe pendant quatre à six heures un mélange de 30 grammes de caféine, 42gr,70 de bichromate de potasse, 56gr,20 d'acide sulfurique et 500 grammes d'eau. La plus grande partie de la cholestrophane formée précipite, on sépare le reste avec de l'éther.

Propriétés. — La cholestrophane est en cristaux plats, fusibles à 145°,5, distillant sans décomposition à 275-277 degrés. Elle est assez soluble dans l'eau froide ; elle est peu soluble dans l'alcool froid, et est décomposée par une solution alcoolique froide de soude ou de baryte en acide oxalique et diméthylurée $C^2H^2(C^2H^3)^2Az^2O^2$ symétrique ; mais à chaud on obtient par action de la lessive de potasse du gaz carbonique, de l'acide oxalique et de la méthylamine (Rochleder).

Cette réaction, sur laquelle on a élevé des doutes, est déterminante au point

de vue des formules de constitution de l'acide parabanique et de la cholestrophane, lesquelles peuvent être :

$$CO \left\langle \begin{matrix} Az(C^2O^2) \\ AzH^2 \end{matrix} \right. \quad \text{ou} \quad CO \left\langle \begin{matrix} AzH - CO \\ AzH - CO. \end{matrix} \right.$$

$$CO \left\langle \begin{matrix} Az(C^2O^2) \\ Az(CH^3)^2 \end{matrix} \right. \quad \text{ou} \quad CO \left\langle \begin{matrix} Az(CH^3) - CO \\ Az(CH^3) - CO. \end{matrix} \right.$$

Les premières formules donneraient de la diméthylamine avec la cholestrophane, les dernières conduisent à la monométhylamine.

Calm a obtenu les mêmes produits de décomposition que Rochleder ; à 200 degrés, l'acide chlorhydrique a décomposé la cholestrophane en gaz carbonique, acide oxalique et méthylamine.

L'ammoniaque alcoolique la transforme à chaud en diméthyloxaluramide.

COMBINAISON AVEC L'IODURE D'ÉTHYLE.

Éq... $C^{18}H^{17}AzO^{10}I^2$.
At... $C^9H^{17}AzO^5I^2$.

Ce composé se forme en chauffant en tube scellé à 100 degrés pendant plusieurs heures 1 partie d'acide parabanique, 3 à 4 parties d'éther éthyliodhydrique contenant de l'iode et 2 parties d'alcool à 90 degrés (Hlasiwetz).

Ce corps cristallise dans l'alcool en prismes brillants, verdâtres, presque insolubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Par ébullition avec l'eau il donne AzH^4I, et de l'acide oxalique.

Avec une solution alcoolique d'ammoniaque, il donne de l'oxamide, de l'iodure d'ammonium et de l'alcool :

$$2\,(C^{18}H^{17}AzO^{10}.I^2) + 6\,AzH^3 + 2\,H^2O^2 = 3\,C^4O^4(AzH^2)^2 + 6\,C^4H^6O^2 + 2\,AzH^4I.$$

MALONYLURÉIDE.

Éq... $C^8H^4Az^2O^6$.

$$\text{At...}\ C^4H^4Az^2O^3 = CO \left\langle \begin{matrix} AzH - CO \\ \qquad CH^2 \\ AzH - CO. \end{matrix} \right.$$

SYN. — *Acide barbiturique, Malonylurée.*

Cet uréide a été découvert par Baeyer. On avait admis primitivement que ce corps n'avait point été obtenu synthétiquement; mais il convient de reconnaître que le corps obtenu par M. Grimaux par action de l'oxychlorure de phosphore sur l'urée et l'acide malonique est bien de l'acide barbiturique. La synthèse de l'acide barbiturique a donc été faite par M. Grimaux.

Formation. — On chauffe à 100 degrés équivalents égaux d'acide malonique, d'urée et d'oxychlorure de phosphore (M. Grimaux).

On chauffe de l'alloxantine et de l'acide sulfurique (Fincke).

Préparation. — 1° *Préparation avec l'alloxantine.* — On chauffe au bain-marie 1 partie d'alloxantine et 3 ou 4 parties d'acide sulfurique jusqu'à ce que l'acide sulfureux cesse de se dégager et on additionne d'un égal volume d'eau. Le produit qui se sépare est lavé à l'eau et dissous dans l'eau bouillante. Par le refroidissement de cette solution, l'acide barbiturique cristallise.

2° *Préparation avec le bibromomalonyluréide.* — On traite le bibromomalonyluréide par l'amalgame de sodium ou mieux par l'acide iodhydrique. On arrose 1 partie d'uréide avec 2 parties d'acide iodhydrique saturé et on chauffe pendant un quart d'heure le mélange au bain-marie. La liqueur est étendue de son volume d'eau, séparée par filtration de l'iode précipité, traitée par l'hydrogène sulfuré qui transforme ce qui reste d'iode dissous en acide iodhydrique. On concentre légèrement et la liqueur laisse déposer du malonyluréide.

3° *Préparation avec l'urée et l'acide malonique.* — On chauffe à 100 degrés 1 partie d'oxychlorure de phosphore avec un mélange de 1 partie d'urée et 1 partie d'acide malonique. Le produit de la réaction est repris par un poids d'eau bouillante égal à 10 fois le poids de l'acide malonique. Il se dépose immédiatement une poudre jaune très peu soluble, tandis qu'une portion reste sur le filtre. Ces matières insolubles sont des produits de condensation de la malonylurée. Après vingt-quatre heures, la liqueur filtrée abandonne des cristaux de malonylurée impure. On les sépare et on les purifie par recristallisation d'abord dans l'alcool bouillant, puis dans l'eau (M. Grimaux).

Propriétés. — Grands prismes orthorhombiques contenant 4 molécules d'eau, qu'ils perdent à l'exsiccateur. Ils sont peu solubles dans l'eau froide, et assez solubles dans l'eau bouillante. Chauffé à fusion, cet uréide se décompose. Avec le brome, l'acide nitrique ordinaire et l'acide nitreux, il donne des produits de substitution. Chauffé à 150 degrés avec la glycérine, il donne de l'acide dibarbiturique, $C^{16}H^6Az^4O^{10}$, en perdant de l'eau.

Chauffé longtemps avec de l'urée à 150-170 degrés, le malonyluréide se transforme en acide malobiurique, qui est alors à l'état de sel ammoniacal. L'acide malobiurique est du malonylbiuret, $C^{10}H^6Az^3O^8$.

Le malonyluréide en solution chaude absorbe le cyanogène en donnant de la *cyanomalonylurée*, $C^{12}H^4Az^4O^6 + H^2O^2$, qui perd H^2O^2 à 140 degrés. La potasse le transforme à froid en *cyanuromalate de potasse*, $C^{12}H^5KAz^4O^8$. L'acide cyanuromalique est peu soluble et précipite en masses sphériques cristallines. L'acide chlorhydrique bouillant en dégage de l'acide cyanhydrique et forme de l'acide malobiurique (Nencki).

Les alcalis bouillants dédoublent l'acide barbiturique en acide malonique, ammoniaque et acide carbonique. On n'a point constaté la formation du produit intermédiaire, qui serait l'acide uramique.

Le malonyluréide fonctionne comme un acide bibasique. Il donne deux séries de sels.

On connaît de plus un certain nombre de produits de substitution que nous étudierons après les sels.

Sels de l'acide barbiturique.

Sel ammoniacal, $C^8H^3AzH^4Az^2O^6$. — Le sel monoammoniacal cristallise en aiguilles très peu solubles dans l'eau froide.

Sel de potasse, $C^8H^3KAz^2O^6$. — Mêmes propriétés que le sel précédent, mais il est plus soluble dans l'eau froide.

Sel de soude, $C^8H^2Na^2AzO^6 + 2\,H^2O^2$. — Ce sel s'obtient quand on dissout l'acide barbiturique dans la soude et qu'on précipite par l'alcool.

Sel de baryte, $C^8H^3BaAz^2O^6 + H^2O^2$. — Prismes microscopiques peu solubles dans l'eau aussi bien froide que chaude.

Sel de plomb, $C^8H^3PbAz^2O^6$. — Précipité cristallisé.

Sel de cuivre, $C^8H^3CuAz^2O^6 + 3\,HO$. — Précipité cristallin vert.

Cyanure d'acide barbiturique, $C^8H^4Az^2O^6(C^2Az)^2$. — On fait arriver du gaz cyanogène dans une solution aqueuse d'acide barbiturique (Nencki).

Précipité cristallin, brunissant à 240 degrés.

Il résiste à l'action de l'eau bouillante.

Par ébullition avec la potasse caustique, il donne de l'acide cyanuromalique, $C^8H^6Az^2O^8$.

ACIDE DIMÉTHYLBARBITURIQUE.

$$\text{Éq...}\quad C^{12}H^8Az^2O^6.$$

$$\text{At...}\quad C^6H^8Az^2O^3 = CO\left\langle\begin{matrix}Az.CH^3\\Az.CH^3\end{matrix}\right\rangle C^3H^2O^2.$$

Il existe dans les produits bruts de l'action en tube scellé du perchlorure de phosphore sur un mélange d'acide malonique et de diméthylurée.

Il se forme par action du chlorure cyanacétique, $C^2Az.C^4H^2ClO^2$, sur la diméthylurée ; il est alors accompagné de cyanacétyldiméthylurée.

Fines aiguilles, fusibles à 123 degrés, sublimables, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

ACIDE BROMOBARBITURIQUE.

Éq.. $C^8H^3BrAz^2O^6$.

At... $C^4H^3BrAz^2O^3 = CO\left\langle\begin{matrix}AzH\\AzH\end{matrix}\right\rangle C^3HBrO^2$.

Par action du brome sur l'acide barbiturique ou sur ses produits de substitution directe il se forme de l'acide dibromobarbiturique.

Avec cet acide bibromé on prépare le dérivé monobromé.

On réduit donc avec ménagement l'acide bibromé par l'hydrogène naissant, amalgame de sodium, zinc et acide..., etc.

On évapore de l'eau contenant un mélange d'acide bibromobarbiturique et d'acide cyanhydrique :

$$C^8H^2Br^2Az^2O^6 + C^2AzH = C^8H^3BrAz^2O^6 + C^2AzBr.$$

Il se forme encore par action des alcalis sur ce même acide bibromé (Baeyer) :

$$\underbrace{2\,C^8H^2Br^2Az^2O^6}_{\text{Acide bibromobarbiturique.}} + H^2O^2 = C^2O^4 + \underbrace{C^2O^2Az^2H^3.C^4Br^3O^2}_{\text{Tribromacétylurée.}} + C^8H^3BrAz^2O^6.$$

Petites aiguilles peu solubles dans l'eau froide.

Acide monobasique.

Le sel de zinc cristallise avec 4 molécules d'eau (ou 8 pour la formule atomique), ou avec 3 molécules (6 pour la formule atomique), d'après Mulder.

ACIDE BIBROMOBARBITURIQUE.

Éq... $C^8H^2Br^2Az^2O^6$.

At... $C^4H^2Br^2Az^2O^3 = CO\left\langle\begin{matrix}AzH\\AzH\end{matrix}\right\rangle C^3Br^2O^2$.

Baeyer l'a obtenu en traitant l'acide barbiturique, les acides nitroso et nitrobarbiturique, ou l'acide hydurilique par le brome :

$$\underbrace{C^{16}H^6Az^4O^{12}}_{\text{Acide hydurilique.}} + 3\,Br^2 + H^2O^2 = C^8H^2Br^2Az^2O^6 + \underbrace{C^8H^2Az^2O^8}_{\text{Alloxane.}} + 4\,HBr.$$

Dans ces réactions, on ajoute le brome par fractions jusqu'à ce qu'il cesse d'agir dans l'eau renfermant l'acide, puis on évapore à chaud.

Propriétés. — On l'obtient cristallisé dans l'acide azotique dilué. Les cristaux sont rhombiques, difficilement solubles dans l'eau froide, assez solubles

dans l'eau chaude, facilement solubles dans l'éther, plus solubles encore dans l'alcool.

Il est peu stable; par ébullition avec l'eau il donne de l'alloxane et de l'acide bromhydrique.

Il se dissout sans décomposition dans l'acide sulfurique, mais perd du brome quand on le fond.

L'acide cyanhydrique anhydre le dissout sans le décomposer, tandis que l'acide aqueux donne du bromure de cyanogène et de l'acide monobromobarbiturique, réaction indiquée déjà.

Avec une solution aqueuse d'hydrogène sulfuré, il donne de l'acide dialurique, et avec le sulfure d'ammonium, il donne un mélange de barbiturate et de dialurate d'ammoniaque.

L'eau bromée forme de la tribromacétylurée et du gaz carbonique. Les alcalis ont été utilisés, comme on l'a vu, pour préparer avec cet acide l'acide monobromobarbiturique.

ACIDE DIMÉTHYLDIBROMOBARBITURIQUE.

Éq... $C^{12}H^6Br^2Az^2O^6$.

At... $C^6H^6Br^2Az^2O^3 = CO\left\langle\begin{matrix}Az.CH^3\\Az.CH^3\end{matrix}\right\rangle C^3Br^2O^2$.

Pour l'obtenir, on traite par l'eau bromée l'acide diméthylbarbiturique (Mulder).

Il est en cristaux fusibles à 175-180 degrés.

ACIDE NITROBARBITURIQUE.

Éq... $C^8H^3Az^3O^{10} + 3\,H^2O^2$.

At... $C^4H^3Az^3O^5 + 3H^2O = CO\left\langle\begin{matrix}AzH\\AzH\end{matrix}\right\rangle C^3H(AzO^2)O^2 + 3\,H^2O$.

SYN. — *Acide diliturique.*

Formation. — 1° On fait réagir l'acide barbiturique et l'acide azotique umant (Baeyer).

2° On chauffe de l'acide hydurilique et de l'acide azotique ordinaire :

$$C^{16}H^6Az^4O^{12} + 2\,AzHO^6 = C^8H^3Az^3O^{10} + \underbrace{C^8H^2Az^2O^8}_{\text{Alloxane.}} + AzHO^4 + H^2O^2.$$

Propriétés. — Prismes quadratiques, facilement solubles dans l'eau bouillante qu'il colore en jaune vif, moins solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Cet acide chauffé avec du chlorure de chaux donne de la chloropicrine. Chauffé, à 100 degrés, en tube scellé avec de l'eau bromée, il donne de l'acide dibromobarbiturique, de l'acide azotique et de l'acide bromhydrique.

Il donne de l'acide amidobarbiturique par action de l'acide iodhydrique. Chauffé avec de la glycérine, il est partiellement transformé en acide nitrosobarbiturique.

Nitrobarbiturates ou dilituratès.

Cet acide est tribasique, mais forme de préférence des sels monométalliques. Ces sels sont très stables et les acides minéraux ne les décomposent pas. Un fait remarquable est que le sel de baryte n'est pas décomposé par l'acide sulfurique ; il se décompose au contraire très bien sous l'influence des sulfates.

Certains de ces sels font explosion quand on les chauffe.

L'acide est reconnaissable à la vive coloration jaune avec laquelle il se dissout dans les solutions étendues de potasse.

Les sels ammoniacaux le précipitent en blanc, l'azotate d'argent en jaune-citron, et le sulfate de fer en blanc ; ce dernier précipité est cristallin.

Sel d'ammoniaque, $C^8H^2.AzH^4.Az^3O^{10}$. — Sel très peu soluble dans l'eau froide, et assez soluble dans l'eau bouillante, qui, en refroidissant, l'abandonne en petits cristaux ou en lamelles cristallines.

Sels de potasse. — 1° $C^8H^2KAz^3O^{10}$, c'est-à-dire le sel monopotassique, se forme par décomposition partielle du sel bipotassique sous l'influence de l'eau : c'est un précipité cristallin qui se sépare des solutions étendues.

Il est transformé par la chaleur en cyanate et en charbon.

2° $C^8HK^2Az^3O^{10}$ se forme quand, à une solution de l'acide dans la potasse, on ajoute de l'alcool. Il cristallise en longues aiguilles jaunes, insolubles dans l'alcool et dans la solution de potasse très concentrée.

Sel de soude, $C^8H^2NaAz^3O^{10} + 2H^2O^2$.

Sel de chaux, $C^8H^2CaAz^3O^{10} + 2H^2O^2$.

Sel chlorobarytique, $C^8H^2Az^3O^{10}.Ba^2Cl + H^2O^2$. — Quand, à une solution bouillante d'acide dilitunique, on ajoute du chlorure de baryum, on obtient des cristaux ressemblant aux cristaux de sulfate de chaux hydraté.

Sel de fer, $C^8H^2FeAz^3O^{10} + 4H^2O^2$. — Cristaux allongés et incolores, très difficilement solubles dans l'eau. Sel stable et que l'acide sulfurique étendu ne décompose pas.

Un autre sel de fer $(C^8H^2Az^3O^{10})^3Fe^2 + 9H^2O^2$ est en masses cristallines jaunes, faisant explosion au-dessus de 120 degrés.

Sel de cuivre, $(C^8H^2Az^3O^{10})^2 Cu^2 + 6H^2O^2$. — Précipité vert pâle, constitué par de fines aiguilles.

Sel d'argent, $C^8H^2AgAz^3O^{10}+H^2O^2$. — Sel peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante.

Il existe aussi un sel triargentique résultant de l'action de l'acétate d'argent sur l'acide. Ce précipité est constitué par des aiguilles.

ACIDE NITROSOBARBITURIQUE.

Éq... $C^8H^3Az^3O^8 + H^2O^2$.

At... $C^4H^3Az^3O^4 + H^2O = CO \langle {AzH \atop AzH} \rangle C^3H(AzO)O^2$.

Syn. — *Acide violurique, Nitrosomalyluréide.*

Formation. — On fait réagir de l'acide nitreux ou de l'acide nitrique sur de l'acide hydurilique :

$$C^{16}H^6Az^4O^{12} + AzKO^4 + 2AzHO^4 = C^8H^2KAz^3O^8 + \underbrace{C^8H^2Az^2O^8}_{\text{Alloxane.}} + 2AzO^2 + 2H^2O^2;$$

$$C^{16}H^6Az^4O^{12} + AzHO^6 = C^8H^3Az^3O^8 + C^8H^2Az^2O^8 + H^2O^2.$$

Ou encore on fait réagir le nitrite de potasse seul sur l'acide barbiturique (Baeyer) :

$$C^8H^4Az^2O^6 + AzKO^4 = C^8H^2KAz^3O^8 + H^2O^2.$$

Pour avoir l'acide libre, on décompose le sel de baryte par l'acide sulfurique.

Propriétés. — Il cristallise en beaux octaèdres rhombiques, passablement solubles dans l'eau froide, facilement solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool.

Les solutions aqueuses moisissent avec une grande facilité.

Chauffé avec le chlorure de chaux, il donne de la chloropicrine.

La potasse bouillante le dédouble en urée et en nitrosomalonate.

Le brome le convertit en dibromomalonyluréide.

L'acide iodhydrique et l'hydrogène sulfuré transforment le nitrosomalonyluréide en *dérivé amidé* ou *dialuramide*, dit encore *uramile* ou *murexane :*

$$C^8H^3(AzO^2)Az^2O^8 + 2H^2S^2 = H^2O^2 + S^2 + C^8H^3(AzH^2)Az^2O^6.$$

Le nitrosomalonyluréide fonctionne comme acide monobasique, décompose les acétates, mais est sans action sur les chlorures métalliques.

Les sels présentent des colorations vives et variées.

Sels.

Sel ammoniacal, $C^8H^2(AzH^4)Az^3O^8$. — Sel en prismes bleuâtres.

Sel de potasse, $C^8H^2KAz^3O^8+2H^2O^2$. — Petits cristaux plats ou prismes bleus. Ces cristaux sont bien plus solubles dans l'eau chaude que dans l'eau froide, en donnant une solution violette. Par addition d'acide chlorhydrique bouillant à ce sel, on obtient des cristaux prismatiques incolores :

$$2(C^8H^3Az^3O^8.KCl)HCl+6H^2O^2,$$

très solubles dans l'eau, bien moins solubles dans l'alcool.

Sel de magnésie, $C^8H^2MgAz^3O^8+3H^2O^2$. — Cristaux rouge pourpre.

Sel de baryte, $C^8H^2BaAz^2O^8+2H^2O^2$. —Tables quadratiques rouges, presque insolubles dans l'eau froide.

Sel de plomb, $C^8H^2PbAz^3O^8+2H^2O^2$. — Petits cristaux rouges.

ACIDE NITROSONITROBARBITURIQUE.

Éq... $C^{16}H^6Az^6O^{18}+4H^2O^2$.
At... $C^8H^6Az^6O^9+4H^2O=C^4H^3Az^3O^5.C^4H^3Az^3O^4$.

Syn. — *Violantine.*

C'est un composé double formé par l'union directe du nitrosomalonyluréide et du nitromalonyluréide, et qui est à rapprocher des deux acides précédents.

Il suffit pour l'obtenir de mélanger les solutions aqueuses chaudes de ces deux uréides pour avoir par le refroidissement les cristaux de violantine (Baeyer). Ces cristaux sont grenus, d'un blanc jaunâtre.

Cristaux insolubles dans l'éther, décomposables à 120 degrés, et se colorant en bleu par l'ammoniaque.

Avec l'acétate de magnésie, il donne un précipité cristallin coloré en bleu.

Dans toutes ses réactions, il se comporte comme un simple produit d'addition très peu stable ; il se dédouble même en partie par cristallisation dans l'eau.

ACIDE AMIDOBARBITURIQUE.

Éq... $C^8H^5Az^3O^6$.
At... $C^4H^5Az^3O^3=CO\langle{AzH \atop AzH}\rangle C^3H(AzH^2)O^3$.

Syn. — *Uramil, Murexane, Dialuramide.*

Formation. — 1° Il a été obtenu par Baeyer, comme il a été dit plus haut, en faisant agir l'acide iodhydrique sur l'acide nitro ou nitroso-barbiturique;

2° Il a été obtenu par Liebig et Wöhler en faisant bouillir de l'alloxantine et du sel ammoniac :

$$C^{16}H^4Az^4O^{14} + AzH^4Cl = C^8H^5Az^3O^6 + HCl + C^8H^2Az^2O^8;$$

3° On fait bouillir le thionurate d'ammoniaque avec l'acide chlorhydrique (Liebig et Wöhler) :

$$C^8H^4Az^3S^2O^{12}.AzH^4 + HCl + H^2O^2 = C^8H^5Az^3O^6 + AzH^4Cl + S^2H^2O^8.$$

Préparation. — On chauffe à l'ébullition une solution de thionurate d'ammoniaque faite à l'ébullition avec de l'acide chlorhydrique.

Propriétés. — Aiguilles brillantes sensiblement solubles dans l'eau chaude.

L'acide sulfurique ne décompose pas ce corps à froid, mais à chaud il est transformé en acide uramilique.

L'acide azotique le transforme en alloxane.

La potasse ne le décompose pas à froid, et à l'ébullition en dégage de l'ammoniaque.

Chauffé avec de l'ammoniaque au contact de l'air, il donne de la murexide ; une addition d'oxyde de mercure accélère l'oxydation.

ACIDE URAMILIQUE.

Eq... $C^{16}H^9Az^5O^{14}$ (?).
At... $C^8H^9Az^5O^7$ (?).

On a donné aussi à cet acide la formule $C^{16}H^{11}Az^5O^{16}$.

Il a été découvert par Liebig et Wöhler.

Il se forme quand on traite le thionurate d'ammoniaque par une quantité convenable d'acide sulfurique et qu'on évapore à une douce chaleur ; au bout de vingt-quatre heures les cristaux se déposent. Si l'on a employé par trop d'acide sulfurique, on n'obtient pas d'acide uramilique ; si, au contraire, on n'a point pris assez d'acide sulfurique, les premiers produits qu'on sépare contiennent du thionurate acide d'ammoniaque.

L'acide uramilique paraît être du didialurate d'ammoniaque (Grégory).

Quand il se dépose lentement d'une solution moyennement concentrée, l'acide uramilique est en gros prismes à quatre pans, incolores, transparents et d'un éclat vitreux. D'une solution saturée à chaud, il se sépare en fines aiguilles.

Quand on le chauffe légèrement pour le dessécher, il se colore en rose.

Les sels sont cristallisables. Il précipite les sels de calcium, de baryum et d'argent, après addition d'ammoniaque.

Le précipité formé avec l'argent est blanc. Obtenu par addition d'azotate d'argent, dans une liqueur contenant le sel ammoniacal de l'acide uramilique, il a été représenté par la formule $C^{16}H^5Az^5O^{14}Ag^4$ (?).

ACIDE THIONURIQUE.

Éq... $C^8H^5Az^3S^2O^{12}$.

At... $C^4H^5Az^3SO^6 = CO\left\langle\begin{matrix}AzH\\AzH\end{matrix}\right\rangle C^3H(AzH.SO^3HO)O^2$,

ou $CO\left\langle\begin{matrix}AzH-CO\\AzH-CO\end{matrix}\right\rangle C(AzH^2)SO^3H$.

Syn. — *Acide sulfamine-barbiturique.*

Formation. — On chauffe de l'acide nitrosobarbiturique avec du sulfite d'ammoniaque (Baeyer).

Ou on fait réagir le même sel sur l'alloxane (Liebig et Wöhler).

Préparation. — On mêle du sulfite d'ammoniaque, additionné de carbonate d'ammoniaque, avec une solution d'alloxane ; on chauffe lentement de façon à amener à l'ébullition. On maintient l'ébullition une demi-heure.

L'acide est combiné au plomb, et le sel de plomb décomposé par l'hydrogène sulfuré.

Propriétés. — Dégagé de son sel de plomb, l'acide cristallise en masses irrégulières douées d'une réaction très acide. L'eau bouillante le dédouble en uramile et acide sulfurique. Le sel ammoniacal réduit l'azotate d'argent en donnant un miroir métallique.

Sels de l'acide sulfamine-barbiturique. — Cet acide se conduit comme un acide bibasique.

Sel ammoniacal, $C^8H^3(AzH^4)^2Az^3S^2O^{12} + H^2O^2$. — Cristaux plats ou tables à quatre pans, très peu solubles dans l'eau froide. Le sel bien sec se décompose à 200 degrés en sulfate d'ammoniaque et en xanthinine, $C^8H^3Az^3O^4$. Le sel ammoniacal donne avec le chlorure de baryum un précipité soluble dans l'acide chlorhydrique.

Sel de chaux, $C^8H^3Ca^2Az^3S^2O^{12}$. — Petits prismes déliés.

Sel de zinc. — Cristaux jaune-citron, à peu près insolubles dans l'eau.

Sel de plomb, $C^8H^3Pb^2Az^3S^2O^{12} + H^2O^2$. — On prépare ce sel en ajoutant de l'acétate de plomb à une solution bouillante du sel ammoniacal. Il se sépare un précipité gélatineux qui après refroidissement devient cristallin.

XANTHININE.

$$\text{Éq}\ldots\ C^8H^3Az^3O^4.$$
$$\text{At}\ldots\ C^4H^3Az^3O^2.$$

Formation. — 1° On chauffe le sel ammoniacal de l'acide précédent à feu nu jusqu'à carbonisation (Finck) :

$$C^8H^3Az^3S^2O^{12}(AzH^4)^2 = C^8H^3Az^3O^4 + S^2(AzH^4)^2O^8.$$

2° On chauffe de l'acide pseudo-urique à 150 degrés avec de l'acide sulfurique (Grimaux). Il se forme des gaz carbonique et ammoniac.

Propriétés. — Poudre blanche, insoluble dans l'eau froide, soluble dans 4000 parties d'eau bouillante (Finck).

L'acide azotique bouillant ne la dissout pas et ne la décompose pas. Les alcalis étendus la dissolvent et le gaz carbonique précipite ces dissolutions. L'acide sulfurique dissout à chaud la xanthinine sans la décomposer. La solution dans l'ammoniaque étendue est fluorescente comme une solution de quinine. C'est là la réaction la plus caractéristique de ce composé. Cette même solution ammoniacale donne avec l'azotate d'argent un précipité, $C^8H^3Az^3O^4.Ag^2O^2$, insoluble dans l'eau.

ACIDE DIBARBITURIQUE.

$$\text{Éq}\ldots\ C^{16}H^6Az^4O^{10}.$$
$$\text{At}\ldots\ C^8H^6Az^4O^5.$$

Il se forme, quand on chauffe à 150 degrés, parties égales de glycérine et d'acide barbiturique. On a ainsi le sel ammoniacal (Baeyer).

L'acide est une poudre cristalline presque insoluble dans l'eau, qui charbonne sans fondre à haute température.

C'est un acide bibasique, dont les sels sont généralement amorphes et peu solubles. Les sels alcalins neutres sont précipités par l'alcool.

Sel ammoniacal acide, $C^{16}H^5.AzH^4.Az^4O^{10}$. — Sel en fines aiguilles microscopiques, insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'ammoniaque. Cette solution reprécipite par neutralisation avec un acide.

Sel acide de potasse, $C^{16}H^5KAz^4O^{10} + xH^2O^2$. — Précipité gélatineux renfermant une quantité d'eau non déterminée. Séché, c'est un corps pulvérulent amorphe et presque insoluble dans l'eau.

ACIDE DIBROMODIBARBITURIQUE.

Éq... $C^{16}H^{4}Br^{2}Az^{4}O^{10} + H^{2}O^{2}$.
At... $C^{8}H^{4}Br^{2}Az^{4}O^{5} + H^{2}O$.

Cet acide se forme par action de l'eau et du brome sur l'acide dibarbiturique. La combinaison se fait en peu de temps et l'acide dibromodibarbiturique est à l'état de bromhydrate. Ce bromhydrate se décompose sous l'influence de l'eau bouillante ou de l'alcool en perdant son acide bromhydrique.

Il est en prismes brillants. La solution aqueuse se détruit par l'évaporation; l'acide iodhydrique en sépare le brome, qui est remplacé par de l'hydrogène.

Le bromhydrate qui se forme pendant la préparation est en prismes jaunes, presque insolubles dans l'eau froide.

MALONYLBIURET.

Éq... $C^{10}H^{5}Az^{3}O^{8}$.
At... $C^{5}H^{5}Az^{3}O^{4} = Az^{3}(CO)^{2}(C^{3}H^{2}O^{2})H^{3}$.

Formation. — Pour obtenir ce composé: 1° on chauffe de l'acide barbiturique avec un excès d'urée à 150-170 degrés (Baeyer) :

$$C^{8}H^{4}Az^{2}O^{6} + C^{2}H^{4}Az^{2}O^{2} = C^{10}H^{5}Az^{3}O^{8}.AzH^{3}.$$

2° On fait bouillir de l'acide cyanuromalique avec de l'acide chlorhydrique (Nencki) :

$$C^{12}H^{6}Az^{4}O^{8} = C^{10}H^{5}Az^{3}O^{8} + C^{2}AzH.$$

On le sépare de ses sels à l'état de précipité granuleux, l'acide azotique le transforme en acide nitrobarbiturique.

Propriétés. — C'est un acide monobasique dont le sel de potassium cristallise en aiguilles renfermant 1 molécule d'eau, et solubles dans 6 parties d'eau bouillante.

ACIDE CYANUROMALIQUE.

Éq... $C^{12}H^{6}Az^{4}O^{8}$.
At... $C^{6}H^{6}Az^{4}O^{4}$.

Formation. — On fait dissoudre du cyanure d'acide barbiturique dans une solution concentrée de potasse :

$$C^{8}H^{4}Az^{2}O^{6}(C^{2}Az)^{2} + H^{2}O^{2} = C^{12}H^{6}Az^{4}O^{8}.$$

Propriétés. — Aiguilles microscopiques, peu solubles dans l'eau; corps peu stable, décomposable à l'air, et donnant à chaud, avec l'acide chlorhydrique, de l'acide prussique et de l'acide malobiurique. Il donne des sels monométalliques.

SUCCINYLURÉE.

Éq... $C^{10}H^6Az^2O^6$.

At... $C^5H^6Az^2O^3 = CO\begin{cases} AzH.CO.CH^2 \\ AzH.CO.CH^2. \end{cases}$

On obtient un éther du succinyluréide par action directe du succinimide sur un éther isocyanique (Menschutkin).

L'*éther méthylique* $C^{12}H^8Az^2O^6$ s'obtient comme il vient d'être dit; la réaction est violente.

Il est en cristaux rhombiqnes plats, fusibles à 147-148 degrés, très peu solubles dans l'eau froide et dans l'alcool, se combinant à l'ammoniaque à 100 degrés.

L'éther éthylique $C^{14}H^{10}Az^2O^6$ s'obtient en chauffant environ deux heures le succinimide et l'éther éthyl-isocyanique.

Au moyen de l'alcool on l'obtient en petites lamelles irisées qui, en grandissant, prennent la forme rhombique. Ces cristaux sont fusibles à 94-95 degrés et assez solubles dans l'eau, l'éther et l'alcool.

A 150-160 degrés ils se décomposent en succinimide et éther éthylisocyanique.

TROISIÈME FAMILLE : URÉIDES DÉRIVÉS D'ACIDES MONOBASIQUES ET DIATOMIQUES.

Uréides dérivés d'acides-alcools.

PREMIER GENRE. — 1° URÉIDES A RADICAUX MONOVALENTS NEUTRES

Ces uréides sont inconnus.

2° URÉIDES A RADICAUX MONOVALENTS ACIDES

ACIDE CARBURAMIQUE.

Éq... $C^4H^4Az^2O^6$.

At... $C^2H^4Az^2O^3 = CO\begin{cases} AzH.COOH \\ AzH^2. \end{cases}$

SYN. — *Acide allophanique.*

Cet acide uramique est inconnu à l'état libre; il se dédouble alors en urée et gaz carbonique :

$$C^4H^4Az^2O^6 = C^2O^4 + C^2H^4Az^2O^2.$$

Gerhardt en avait déjà indiqué la constitution. Le mode de préparation de son éther éthylique suffit à l'établir. C'est un acide monobasique. L'acide ne s'obtenant pas libre, examinons le premier produit qu'on obtient facilement, soit un des éthers de cet acide. L'éther éthylcarburamique ou éthylallophanique se formera en faisant passer des vapeurs d'acide cyanique dans l'alcool (Liebig et Wöhler) :

$$2(C^2AzHO^2) + C^4H^6O^2 = \underbrace{C^4H^3(C^4H^5)Az^2O^6}_{\text{Allophanate d'éthyle}}.$$

Les sels alcalins ou alcalino-terreux s'obtiendront par action de la base sur les éthers.

Examinons d'abord les conditions de formation des éthers.

Les éthers se forment :

1° Par action des vapeurs d'acide cyanique sur un alcool;

2° En introduisant du cyanate de potasse dans un alcool acidulé (Amato);

3° En traitant l'urée par un éther chloroxycarbonique (Wilm et Wischin) :

$$C^2H^4Az^2O^2 + C^4H^4(C^2HClO^4) = HCl + C^4H^3.C^4H^5.Az^2O^6;$$

4° Par action d'un alcool sur l'urée à 130-160 degrés (Hofmann) :

$$2\,C^2H^4Az^2O^2 + C^6H^8O^2 = 2\,AzH^3 + C^4H^3.C^6H^7.Az^2O^6.$$

Ces éthers pourront donner des produits de substitution tels que le diphénylallophanate d'éthyle.

Propriétés des éthers. — Corps cristallisés, fusibles, décomposables par la chaleur, en alcool et acide cyanurique; donnant avec les solutions alcalines un alcool et un cyanate alcalin, à chaud un cyanurate.

Avec l'ammoniaque à 100 degrés, il se forme du biuret, réaction qui établit la constitution du biuret; car, en remplaçant l'ammoniaque par de l'aniline, il se forme un biuret phénylé.

SELS DE L'ACIDE ALLOPHANIQUE.

Les sels ont été étudiés par Liebig et Wöhler.

Ces sels sont peu stables. Par ébullition avec l'eau, ils se dédoublent en gaz carbonique, urée et carbonate de la base.

Le meilleur moyen de préparer ces différents sels est d'opérer par double décomposition avec le sel de baryte.

Sel de potassium. — Il se forme par réaction de la potasse alcoolique sur un éther allophanique.

Ou encore, il est obtenu par double décomposition entre un sel de potasse et l'allophanate de baryte.

L'allophanate de potasse cristallise en lamelles.

Sel de baryte, $C^4H^3BaAz^2O^6$. — On laisse en contact à froid pendant quelques jours un éther, l'éther éthylique par exemple, avec de l'hydrate de baryte cristallisé et de l'eau.

Ce sel cristallise en cristaux très petits, difficilement solubles dans l'eau froide et se décomposant par une faible élévation de température en ammoniaque, gaz carbonique et cyanate.

Sel à réaction alcaline.

L'acétate de plomb, au bout d'un certain temps, le décompose en donnant un précipité de carbonate de plomb.

Il ne précipite pas l'azotate d'argent.

Sel de calcium. — Sel cristallisé et très peu soluble dans l'eau.

ÉTHERS ALLOPHANIQUES

Éther méthylallophanique, $C^6H^6Az^2O^6$. — Cet éther est soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Éther éthylallophanique, $C^8H^8Az^2O^6$. — On fait arriver, comme il a été dit, des vapeurs d'acide cyanique dans l'alcool éthylique. L'éther se forme en même temps que de l'uréthane.

On chauffe de l'éther éthylchloroformique et de l'urée :

$$C^2Cl.C^4H^5.O^4 + C^2O^2Az^2H^4 = C^4H^5.C^4H^3Az^2O^6 + HCl.$$

On chauffe de l'éther oxalique et de l'urée à 125 degrés :

$$C^4(C^4H^5)^2O^8 + 2C^2O^2Az^2H^4 = C^4H^6O^2 + C^4O^4(AzH^2)^2 + C^4H^5.C^4H^3Az^2O^6.$$

On fait bouillir du cyanate de potasse avec de l'alcool et de l'éther chloracétique ou de l'éther chloroformique.

L'ammoniaque est ajoutée à une solution éthérée de $(C^4H^5)^2C^4S^4O^8$:

$$2AzH^3 + 2[(C^4H^5)^2C^4S^4O^8] = 2[C^4H^5.C^4H^3Az^2O^6] + (C^4H^5)^2S^2 + H^2S^2 + S^2 + 2H^2O^2.$$

Préparation. — Faire dissoudre 50 parties de cyanate de potasse dans 300 centilitres d'alcool à 65 degrés ; ajouter de l'acide chlorhydrique étendu jusqu'à réaction acide, chauffer et conserver deux jours dans un endroit frais.

Propriétés. — Cet éther est en petites aiguilles à peine solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante, fusibles à 190-191 degrés, partiellement sublimables à plus haute température.

Distillé, il donne de l'alcool et de l'acide cyanurique.

Chauffé avec de l'alcool à 160 degrés, il donne de l'uréthane.

A chaud, l'ammoniaque alcoolique donne du biuret; dans les mêmes conditions, l'aniline donne du diphénylbiuret.

L'éthylamine est sur lui sans action (Hofmann).

Éther propylallophanique, $C^{10}H^{10}Az^2O^6$. — Cristaux fusibles à 150-160 degrés, très peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool.

Éther amylallophanique, $C^{14}H^{14}Az^2O^6$. — L'éther isoamylallophanique se prépare par le premier procédé de formation des éthers allophaniques et par le quatrième.

Cristaux en houppe, fusibles à 162 degrés, volatils dans un courant de vapeur d'eau, presque insolubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau chaude.

Éther glycolallophanique, $C^8H^8Az^2O^8$. — Il a été obtenu par Baeyer en faisant arriver de l'acide cyanique dans du glycol maintenu froid :

$$C^4H^6O^4 + 2C^2AzHO^2 = C^8H^8Az^2O^8 \quad \text{ou} \quad (C^4H^4O^2)(C^4H^4Az^2O^6).$$

Éther en cristaux fusibles à 160 degrés, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

La baryte et la potasse alcoolique le décomposent sans donner d'acide allophanique.

Éther allophanique de la glycérine, $C^{10}H^{10}Az^2O^{10}$. — Cet éther a été obtenu par Baeyer.

Il est en cristaux mamelonnés, fusibles à 160 degrés, très solubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool.

Les alcalis le décomposent, comme l'éther glycollique, sans donner d'acide allophanique.

Ces éthers monoacides d'alcools polyatomiques peuvent être transformés en acides. Considérons l'éther glycolylallophanique $C^8H^8Az^2O^8$.

On peut l'écrire :

$$C^4H^4Az^2O^6 + C^4H^6O^4 + H^2O^2 = C^4H^4Az^2O^6.C^4H^2.H^2O^2;$$
$$C^4H^4Az^2O^6.C^4H^2.H^2O^2 + 2O^2 = H^2O^2 + C^4H^4Az^2O^6.C^4H^2O^4.$$

Ce dernier corps $C^8H^6Az^2O^{10}$ est l'*acide glycollalophanique*.

L'éther de ce composé $C^8H^5(C^4H^5)Az^2O^{10}$ se forme en même temps que de l'éther allophanique, quand on maintient longtemps à chaud parties égales de cyanate de potasse et d'éther chloracétique, dans 10 fois son volume d'alcool à 90 degrés (Saytzew). On évapore ensuite l'alcool (après avoir pris soin de séparer le chlorure de potassium, de le laver à chaud à l'alcool et d'ajouter cet alcool à la liqueur) ; quand l'alcool est aux neuf dixièmes évaporé, on reprend le tout par de l'éther en quantité suffisante.

Il se forme deux couches ; la supérieure contient de l'éther allophanique ;

l'inférieure est séparée, versée dans de l'eau, ce qui précipite l'éther allophanique qu'elle peut renfermer. On filtre et on précipite l'éther éthylique de l'acide glycollalophanique par de l'acide sulfurique étendu, en opérant dans un mélange réfrigérant. Le précipité est traité par de l'oxyde de plomb, le sel de plomb mis en suspension dans l'eau et décomposé par l'hydrogène sulfuré. Ce corps est en cristaux rhombiques obliques, peu solubles dans l'eau froide, l'alcool ou l'éther. Sous l'influence de la chaleur, il dégage de l'acide cyanique.

Il est décomposé à chaud par les acides même étendus.

Les alcalis à l'ébullition le décomposent en alcool, ammoniaque, acide carbonique et acide glycollique.

CARBURAMIDE.

Éq... $C^4H^5Az^3O^4$.

At... $C^2H^5Az^3O^2 = CO\begin{cases} AzH^2 \\ AzH.CO.AzH^2. \end{cases}$

Syn. — *Amide allophanique, Biuret.*

D'après les conditions mêmes de la formation du biuret, on voit qu'il doit être considéré comme l'amide de l'acide carburamique, d'où son nom de carburamide.

Il a été découvert par Wiedemann dans les produits de la décomposition de l'urée, quand on la maintient pendant longtemps à 150-170 degrés. Deux molécules d'urée se réunissent alors en perdant une molécule d'ammoniaque :

$$2C^2H^4Az^2O^2 = AzH^3 + \underbrace{C^4H^5Az^3O^4}_{\text{Biuret.}}$$

Il se forme en même temps de l'ammélide et de l'acide cyanurique.

Formation. — 1° On chauffe à 150-170 degrés de l'urée.

2° On chauffe à 100 degrés de l'éther, un éther allophanique et de l'ammoniaque (Hofmann).

3° On fait arriver de l'acide cyanique dans l'urée fondue (Finck) :

$$C^2H^4Az^2O^2 + C^2AzHO^2 = C^4H^5Az^3O^4.$$

4° On chauffe de l'acide amidodicyanique avec de l'acide sulfurique dilué (Baumann) :

$$C^4H^3Az^3O^2 + H^2O^2 = C^4H^5Az^3O^4.$$

5° On fait réagir l'ammoniaque sur la tribromacétylurée (Baeyer) :

$$C^2O^2Az^2H^3.C^4Br^3O^2 + AzH^3 = C^2HBr^3 + C^4H^5Az^3O^4.$$

Préparation. — 1° Pour préparer le biuret, on peut chauffer de l'urée à 150-170 degrés. 2° D'après Weith, un procédé qui donne beaucoup de biuret consiste à chauffer à 100 degrés de l'urée et du trichlorure de phosphore.

Propriétés. — Longues aiguilles, fusibles en se décomposant à 190 degrés. 1 partie se dissout dans 80 p.,25 d'eau à zéro, dans 64 p.,95 à 15 degrés, dans 2 p.,22 à 106 degrés (Hofmann).

Dans l'alcool, il cristallise en cristaux plats et allongés, anhydres.

Par ébullition il donne de l'ammoniaque et de l'acide cyanurique :

$$3\,C^4H^5Az^3O^4 = 2\,C^6Az^3H^3O^6 + 3\,AzH^3.$$

La baryte donne du gaz carbonique, de l'ammoniaque et de l'urée.

Il se combine à l'acide chlorhydrique gazeux à 120 degrés; mais à 160-170 degrés, on a de l'urée, du gaz carbonique, de l'acide cyanurique et de la guanidine :

$$2\,C^4H^5Az^3O^4 = AzH^3 + C^2H^4Az^2O^2 + C^6H^3Az^3O^6;$$
$$C^4H^5Az^3O^4 = C^2O^4 + C^2H^5Az^3.$$

Les solutions de biuret ne sont précipitées ni par les sels de plomb, ni par le tanin.

Quand on verse dans une solution de biuret quelques gouttes d'une solution de sulfate de cuivre, puis un excès de soude caustique, il se produit aussitôt une coloration rouge pelure d'oignon intense qui, par addition d'une plus grande quantité de sel de cuivre, passe au violet. Cette réaction est considérée comme caractéristique du biuret.

On doit remarquer que la réaction, dite caractéristique, du biuret se manifeste dans les mêmes conditions avec les matières albuminoïdes, notamment avec les peptones.

Le biuret peut se combiner aux phénols ou aux acides, avec élimination d'eau. On connaît deux phénylbiurets isomériques, un triphénylbiuret, un carbonyldibiuret, lequel est un dicarbonyltriuréide $C^{10}H^5Az^6O^{16}$.

L'acide malobiurique est un malonylbiuret, comme le démontrent les conditions dans lesquelles il a été obtenu par Baeyer. Il se forme en effet en chauffant à 150-170 degrés le malonyluréide avec l'urée. Cette formation est analogue à celle du biuret :

$$\underbrace{C^2O^2Az^2H^2(C^6H^2O^4)}_{\text{Malonyluréide.}} + C^2O^2Az^2H^4 = \underbrace{C^4O^4Az^3H^3(C^6H^2O^4)AzH^3.}_{\text{Malobiurate d'ammoniaque.}}$$

Quant aux relations qui existent entre le biuret et la dicyanodiamidine et la diguanidine, on a cherché à en rendre compte par les formules atomiques suivantes :

Biuret.	Dicyanodiamidine.	Diguanidine.
AzH².CO	AzH².C = AzH	AzH².C = AzH
AzH	AzH	AzH
AzH².CO	AzH².CO	AzH².C = AzH.

Combinaisons du biuret et des métaux. — On connaît sa combinaison avec l'argent.

$C^4H^3.Ag^2.Az^3O^4$ se précipite par addition à une solution de 1 molécule de biuret, de 2 molécules d'azotate d'argent et de la lessive de soude.

C'est un précipité blanc, très altérable à la lumière, qui, chauffé, précipite du cyanure d'argent.

Combinaisons du biuret et des acides. — On connaît une combinaison chlorhydrique $(2C^4H^5Az^3O^4)HCl$, obtenue en faisant arriver du gaz chlorhydrique sur du biuret à 120 degrés (Finck). Cette combinaison est décomposée par l'eau.

HYDROXYLBIURET.

Éq... $C^4H^5Az^3O^6$.
At... $C^2H^5Az^3O^3 = Az(OH)(CO.AzH^2)$

L'hydroxylbiuret a été étudié page 613.

TRIÉTHYLBIURET.

Éq... $C^{16}H^{17}Az^3O^4$.
At... $C^8H^{17}Az^3O^2 = Az(C^2H^5)\begin{cases} CO.AzH.C^2H^5 \\ CO.AzH.C^2H^5. \end{cases}$

On forme le triéthylbiuret en chauffant de l'éther éthylcyanurique avec de la baryte :

$$[C^2Az(C^4H^5)O^2]^3 + H^2O^2 = C^{16}H^{17}Az^3O^4 + C^2O^4.$$

C'est une huile épaisse, très difficilement soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Par distillation, ce composé se dédouble conformément à la formule suivante :

$$C^{16}H^{17}Az^3O^4 = \underbrace{C^2Az(C^4H^5)O^2}_{\text{Éther éthylisocyanique.}} + \underbrace{C^2O^2Az^2H^2(C^4H^5)^2}_{\text{Diéthylurée.}}.$$

ÉTHYLIDÈNE-BIURET.

Éq... $C^8H^7Az^3O^4 = C^4H^3(C^4H^4)Az^3O^4$.
At... $C^4H^7Az^3O^2 = (C^2O^2Az^3H^3)''C^2H^4$ ou $AzH\begin{cases} CO.AzH \\ CO.AzH \end{cases}CH.CH^3$.

Formation. — L'éthylidène-biuret s'obtient en faisant arriver de l'acide cyanique dans de l'aldéhyde maintenu froid (Liebig, Wöhler) :

$$3\,C^2AzHO^2 + C^4H^4O^2 = C^2O^4 + C^8H^7Az^3O^4.$$

Préparation. — On laisse les substances en contact jusqu'à ce qu'il se dégage du gaz carbonique ; puis on chauffe avec de l'acide chlorhydrique de force moyenne.

On peut faire cristalliser le produit dans l'eau.

Propriétés. — Cristallisé dans l'eau, l'éthylidène-biuret se présente en petits prismes, difficilement solubles dans l'eau, et à peu près insolubles dans l'alcool.

Ce corps présente un réaction faiblement acide.

Par distillation sèche, il donne de la quinoline et de l'acide cyanique.

$C^8H^6AgAz^3O^4$ est un précipité pulvérulent soluble dans l'eau bouillante.

Éthénylbiuret. — Voy. *Encyclop. chimique*, Alcalis artificiels.

Vinylbiuret. — Voy. *Encyclop. chimique*, Alcalis artificiels.

Amylidène-biuret, $C^{14}H^{13}Az^3O^4$. — Même procédé de préparation que pour l'éthylidène-biuret en partant de l'aldéhyde-isovalérique.

Allylène-biuret (Syn. : *Propen-Biuret*), $C^{10}H^7Az^3O^4$. — Corps préparé au moyen de l'acroléine $C^6H^4O^2$ et de l'acide cyanique (Melms, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. III, p. 759).

Aiguilles à peine solubles dans l'eau.

Le *sel d'argent* est un précipité amorphe.

CARBONYLDIBIURET.

$$\text{Éq...}\ C^{10}H^8Az^6O^{10}.$$

$$\text{At...}\ C^3H^8Az^6O^5 = \left.\begin{matrix} C^2O^2Az^3H^4 \\ C^2O^2Az^3H^4 \end{matrix}\right\rangle CO.$$

On chauffe à 60 degrés du biuret et un excès d'oxychlorure de carbone (E. Schmidt) :

$$2(C^4O^4Az^3H^5) + C^2O^2Cl^2 = 2HCl + C^{10}H^8Az^6O^{10}.$$

Poudre cristalline, très peu soluble dans l'eau froide, insoluble dans l'alcool et dans l'éther, soluble sans décomposition dans les acides et dans les alcalis.

Si dans la préparation on chauffait trop, on obtiendrait d'autres produits que le carbonylbiuret, car à 140 degrés on a :

$$C^{10}H^8Az^6O^{10} + C^2O^2Cl^2 = \underbrace{2C^6Az^3H^3O^6}_{\text{Acide cyanurique.}} + 2HCl.$$

L'eau de baryte à chaud décompose le carbonylbiuret en gaz carbonique, ammoniaque, acide cyanurique et urée.

Le nitrate mercurique, ajouté à sa solution chaude et étendue, donne un précipité dont la formule est $C^{10}H^8Az^6O^{10}.6HgO$; ce précipité est volumineux, insoluble dans l'eau et soluble dans les acides.

DEUXIÈME GENRE : URÉIDES A RADICAUX BIVALENTS

CARBONYLDIURÉIDE.

Éq... $C^6H^6Az^4O^6$.
At... $C^3H^6Az^4O^3 = CO(CO.Az^2H^3)^2$.

Formation. — 1° On chauffe de l'urée et de l'oxychlorure de carbone.
2° On chauffe de l'oxamide et de l'oxychlorure de carbone à 170-175 degrés :

$$2(C^4H^2.Az^2H^4) + C^2O^2Cl^2 = C^6H^6Az^4O^6 + 2C^2O^2 + 2HCl.$$

Propriétés. — Poudre cristalline, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, presque insoluble dans l'alcool et tout à fait insoluble dans l'éther et le chloroforme ; sous l'influence de la chaleur, se dédoublant en ammoniaque et acide cyanurique. Chauffé avec de l'acide sulfurique concentré, cet uréide donne du gaz carbonique et de l'ammoniaque par fixation de 3 molécules d'eau.

L'acide azotique lui fait subir le même dédoublement. Chauffé avec les alcalis, il donne de l'ammoniaque et de l'acide cyanurique ; il ne se combine ni aux acides ni aux sels.

Chauffé à 150-160 degrés avec un excès de dichlorure de carbone, il donne de l'acide cyanurique et un isomère. Une solution étendue de nitrate mercurique le précipite. Le précipité $C^6H^6Az^4O^6.Hg^2O^2$ est une poudre cristalline, insoluble dans l'eau.

GLYCOLYLURÉIDE.

Éq... $C^6H^4Az^2O^4$.
At... $C^3H^4Az^2O^2 = CO\left\langle\begin{matrix} AzH - CH^2 \\ | \\ AzH - CO. \end{matrix}\right.$

Syn. — *Hydantoïne.*

Cet uréide a été découvert par Baeyer. C'est le premier uréide dont la synthèse ait été faite.

Origine. — C'est un produit de décomposition de l'allantoïne, du glycolurile et de l'acide alloxanique.

Préparation. — 1° On fait agir un excès d'ammoniaque alcoolique sur le bromacétyluréide (Baeyer) :

$$AzH^3 + C^2H^4Az^2O^2(C^4HBrO^2) = AzH^4Br + C^6H^4Az^2O^4.$$

On chauffe au bain-marie ; quand tout est dissous, on évapore à sec, on lave avec un peu d'eau froide, on fait bouillir le résidu avec de l'eau et de l'oxyde

de plomb hydraté, on enlève l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré et on fait cristalliser.

2° On chauffe l'allantoïne au bain-marie avec un excès d'acide iodhydrique concentré :

$$\underbrace{C^8H^6Az^4O^6}_{\text{Allantoïne.}} + 2HI = C^2H^4Az^2O^2 + \underbrace{C^6H^4Az^2O^4}_{\text{Glycolyluréide.}} + I^2.$$

Le liquide, étendu d'eau, est traité par l'hydrogène sulfuré, qui transforme l'iode en acide iodhydrique, dont on se débarrasse par addition de carbonate de plomb ; on concentre à consistance sirupeuse.

Après dépôt et séparation du glycolyluréide, on le purifie par l'hydrate de plomb dans l'eau bouillante ; le liquide filtré est privé du plomb qu'il retient par l'hydrogène sulfuré. Par concentration il donne le produit pur.

Quand on le prépare avec l'acide alloxanique, la formule de réaction est :

$$\underbrace{C^8H^4Az^2O^{10}}_{\text{Acide alloxanique.}} + 2\,HI = C^6H^4Az^2O^4 + C^2O^4 + H^2O^2 + I^2.$$

En chauffant à 120 degrés du glycocolle et un excès d'urée, Heintz a obtenu une matière qu'il n'a pu faire cristalliser, mais qui donne, avec l'eau de baryte à l'ébullition, de l'hydantoate de baryte.

Propriétés. — Uréide cristallisé en aiguilles incolores, peu distinctes, anhydres, fusibles à 206-216 degrés (à 260°?), solubles dans l'eau, étant au goût légèrement sucré. Il a une réaction neutre au tournesol.

L'ammoniaque et les acides chlorhydrique et azotique étendus sont sans action sur le glycolyluréide à 100 degrés.

L'eau de baryte à l'ébullition le transforme en acide hydantoïque ou acide glycoluramique :

$$C^6H^4Az^2O^4 + H^2O^2 = C^6H^6Az^2O^6.$$

Il fournit un sel avec le nitrate d'argent ammoniacal, $C^6H^3AgAz^2O^4 + H^2O^2$. Ce précipité est soluble dans l'acide azotique et dans l'ammoniaque.

MÉTHYLGLYCOLYLURÉIDE.

Éq... $C^8H^6Az^2O^4$.

At... $C^4H^6Az^2O^2 = CO\left\langle\begin{matrix} Az(CH^3)(CH^2) \\ \quad\quad\quad | \\ AzH - CO. \end{matrix}\right.$

SYN. — *Méthylhydantoïne.*

Théoriquement, ce corps est de l'hydantoïne dans laquelle H a été remplacé par C^2H^3; en fait, la méthylhydantoïne n'a point été obtenue en partant de l'hydantoïne ou dans des conditions analogues.

Elle fut découverte par Neubauer en chauffant en tube à 100 degrés de la créatinine, de la baryte et de l'eau :

$$\underbrace{C^8H^7Az^3O^2}_{\text{Créatinine.}} + H^2O^2 = AzH^3 + C^8H^6Az^2O^4 \quad \text{ou} \quad C^6H^3(C^2H^3)Az^2O^4.$$

On doit maintenir les tubes à 100 degrés pendant environ douze heures. Il faut employer 1 partie de créatinine, 1 partie et demie de baryte, et assez d'eau pour dissoudre à chaud.

Après réaction, on filtre, on porte à l'ébullition, on sature exactement par l'acide sulfurique, un excès d'acide pouvant redissoudre un peu de baryte; on filtre et on évapore à cristallisation.

Il se forme des cristaux au sein d'un liquide sirupeux incristallisable.

La méthylhydantoïne se forme encore en faisant bouillir de la créatine avec la baryte : en même temps se produit de la sarcosine (Neubauer) :

$$C^8H^9Az^3O^4 = AzH^3 + C^8H^6Az^2O^4.$$

On peut aussi fondre un mélange de sarcosine et d'urée : ces deux corps moins 1 molécule d'eau représentent en effet de la créatine.

On peut réduire la méthylallantoïne par l'acide iodhydrique (Hill).

Elle se forme encore en chauffant à 120 degrés l'acide méthylglycoluramique.

Propriétés. — Cristaux prismatiques très nets, fusibles à 156 degrés, sublimables sans décomposition, solubles dans l'eau et dans l'alcool. La solution aqueuse présente une réaction faiblement acide, n'est point affectée par les chlorure de baryum, de calcium et de zinc, la baryte, les sels de plomb ou d'argent. Mais cet uréide se combine aux oxydes d'argent ou de mercure au maximum. Il dissout ces deux oxydes surtout à chaud en donnant des solutions à réaction alcaline. La combinaison argentique se sépare par le refroidissement en lamelles minces; mais la combinaison mercurique est moins stable, car, si l'on évapore en chauffant, du mercure métallique se sépare.

ÉTHYLHYDANTOÏNE.

Éq... $C^{10}H^6Az^2O^4$.
At... $C^5H^6Az^2O^2$.

Elle a été obtenue en chauffant quantités équivalentes d'éthylglycocolle et d'urée. On chauffe à 120-125 degrés et il se dégage de l'ammoniaque. On traite le résidu par l'alcool absolu, la liqueur alcoolique est évaporée à sec et on reprend ce résidu par l'eau. Par évaporation spontanée de la solution aqueuse, les cristaux se séparent.

Cristaux rhombiques, plats, fusibles au-dessus de 100 degrés, se sublimant déjà à cette même température, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, et peu solubles dans l'éther.

PHÉNYLHYDANTOÏNE.

Éq... $C^{18}H^{8}Az^{2}O^{4}$.

At... $C^{9}H^{8}Az^{2}O^{2} = CO \langle {AzH - CO \atop AzC^{6}H^{5}.CH^{2}}$.

Le mode identique de formation nous fait rapprocher la phénylhydantoïne de l'éthylhydantoïne.

On chauffe, en quantités équivalentes, du phénylglycocolle et de l'urée à 150-160 degrés (Schwebel).

On met en présence quantités équivalentes de sulfate d'ammoniaque, de cyanate d'ammoniaque et de phénylglycocolle en solution aqueuse, et on maintient le tout pendant plusieurs jours à 40 degrés environ. On concentre ensuite, et on sépare, par addition d'alcool, le sulfate de potasse formé.

Aiguilles fines, fusibles à 191-192 degrés, à peine solubles dans l'eau, légèrement solubles dans l'alcool froid, facilement solubles dans les solutions alcalines; la phénylhydantoïne est précipitée de ces solutions par addition d'acide sans aucune altération. L'eau de baryte à chaud ne donne pas d'acide phénylhydantoïque comme on aurait pu le supposer.

DIURÉIDE GLYCOLLIQUE.

Mulder a obtenu un diuréide glycollique contenant du soufre, en traitant le bromoacéto-uréide par la sulfo-urée. Ce corps répond à la formule $C^{8}H^{8}Az^{4}S^{2}O^{4}$, ou en atomes :

$$C^{4}H^{8}Az^{4}SO^{2} = \begin{matrix} CH^{2} - AzH - CS - AzH^{2} \\ | \\ CO - AzH - CO - AzH^{2}. \end{matrix}$$

LACTYLURÉIDE.

Éq... $C^{8}H^{6}Az^{2}O^{4}$.

At... $C^{4}H^{6}Az^{2}O^{2} = CO \langle {AzH.CH.CH^{3} \atop AzH.CO.}$

Syn. — *Lactylurée.*

Formation. — 1° En déshydratant par la chaleur l'acide lacturamique :

$$C^{8}H^{8}Az^{2}O^{6} - H^{2}O^{2} = C^{8}H^{6}Az^{2}O^{4},$$

qui se forme dans l'action du sulfate d'aniline sur le cyanate de potasse (Urech);

2° En ajoutant de l'acide chlorhydrique à un mélange d'aldéhydate d'ammo-

niaque, de cyanure et de cyanate de potasse, et en reprenant par un mélange d'alcool et d'éther;

3° En remplaçant dans cette même réaction l'acide chlorhydrique par l'acide sulfurique étendu. On ajoute cet acide jusqu'à forte réaction acide, on laisse en contact quelques jours et l'on évapore au bain-marie.

La réaction répond à la formule suivante :

$$C^4H^4O^2 + C^2AzH + C^2AzHO^2 = C^8H^6Az^2O^4.$$

Propriétés. — La lactylurée étant assez soluble dans l'eau, on l'obtient par évaporation lente de sa solution aqueuse en prismes rhombiques, incolores, s'effleurissant à l'air par perte d'eau, leur formule étant : $C^8H^6Az^2O^4 + H^2O^2$.

Formes cristallines : m, g^1, e^1. Angles $mm = 42° \ 30'$; $e^1 \ e^1 = 137$ degrés; $e^1 \ g^1 = 111° \ 30'$; $me^1 = 97° \ 30'$.

On l'obtient anhydre, quand elle se sépare d'une solution chaude. Elle fond alors à 140 degrés (Heintz), à 145 degrés (Urech).

Elle se dissout bien dans l'alcool, très peu dans l'eau. Chauffée avec de l'acide chlorhydrique, elle donne de l'acide carbonique, de l'ammoniaque et de l'alanine. Avec l'eau de baryte, une ébullition d'une demi-heure la transforme par hydratation en acide lacturamique, tandis que chauffée avec des cristaux d'hydrate de baryte à 135-145 degrés, elle se transforme, comme avec l'acide chlorhydrique, en acide carbonique, ammoniaque et alanine.

Avec l'oxyde d'argent elle donne le composé $C^8H^5AgAz^2O^4$, précipité insoluble dans l'eau et soluble dans l'ammoniaque.

TRICHLOROLACTYLURÉIDE.

Éq... $C^2O^2Az^2H^2(C^6HCl^3O^2)$.
At... $COAz^2H^2(C^3HCl^3O)$.

Cet uréide a été obtenu par Cech (*Ber. chem. Gesell.*, 1875, p. 1174; 1876, p. 1253).

ACÉTONYLURÉIDE.

Éq... $C^{10}H^8Az^2O^4$.
At... $C^5H^8Az^2O^2 = CO\begin{cases} AzH - C(CH^3)^2 \\ AzH. \quad \ \ \, | \\ \qquad\quad\ CO. \end{cases}$

Formation. — A de l'acétone, on ajoute un mélange de cyanure de potassium et de cyanate de potasse, puis de l'acide chlorhydrique (Urech) :

$$\underbrace{C^6H^6O^2}_{\text{Acétone.}} + C^2AzH + C^2AzHO^2 = \underbrace{C^{10}H^8Az^2O^4}_{\text{Acétonyluréide.}}.$$

Préparation. — A un mélange de cyanure de potassium commercial et d'acétone, on ajoute peu à peu de l'acide chlorhydrique fumant. Quand la réaction est terminée, on isole le liquide, on chauffe légèrement pour chasser l'acétone non attaqué. On évapore et le résidu, mélange de chlorure de potassium et d'acétonyluréide, est repris par l'éther. La solution éthérée est distillée ou évaporée et le résidu purifié par compression. Le résidu comprimé est mélangé à du sable quartzeux et sublimé.

Propriétés. — Grands prismes brillants fusibles à 175 degrés, d'une saveur amère, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, sublimables au-dessous de 175 degrés, en très fines aiguilles. L'azotate d'argent s'y combine et par évapotion d'un mélange des deux solutions, on obtient de grands cristaux prismatiques répondant à la formule $C^{10}H^8Az^2O^4,AzAgO^6$.

Chauffé en solution aqueuse avec l'oxyde d'argent, cet uréide donne $C^{10}H^7AgAz^2O^4$. Poudre cristalline, peu soluble dans l'eau chaude.

Par ébullition avec l'eau de baryte, ce corps donne de l'acide acétonyluramique $C^{10}H^{10}Az^2O^6$ à l'état de sel de baryte.

L'acide chlorhydrique fumant le dédouble, à 150 degrés, en ammoniaque, acide carbonique, et acide α-amido-isobutyrique $C^8H^9AzO^4$, en atomes $CH^3)$ $C(AzH^2)COOH$. Nous étudierons plus loin l'acide acétonyluramique.

LEUCYLURÉIDE.

Éq... $C^2O^2Az^2H^2(C^{12}H^{10}O^2)$.
At... $COAz^2H^2(C^6H^{10}O)$.

En fondant de la leucine avec de l'urée, Franz (*Ber. chem. Gesell.*, 1873, p. 1278) a obtenu un corps cristallisable en aiguilles.

Ce produit n'a pas été analysé. D'après les conditions de la formation, c'est ou de l'oxycaproylurée (leucyluréide), $C^2O^2Az^2H^2$ $(C^{12}H^{10}O^2)$, ou de l'acide uramido-caproïque (acide leucyluramique), $C^2O^2Az^2H^2$ $(C^{12}H^{12}O^4)$.

On ne connaît pas d'uréide dérivé d'acides-phénols.

Acides uramiques.

Formation. — Ils se forment quand 1° on fait bouillir les uréides qu'on vient d'étudier avec de l'eau de baryte ou de la potasse (Baeyer), exemple :

$$\underbrace{C^6H^4Az^2O^4}_{\text{Glycolyluréide.}} + KHO^2 = \underbrace{C^6H^5KAz^2O^6}_{\text{Glycoluramate de potasse.}}$$

2° On chauffe une amine acide aromatique et de l'urée (Griess) :

$$C^2H^4Az^2O^2 + \underbrace{C^{14}H^5(AzH^2)O^4}_{\text{Acide amidobenzoïque.}} = AzH^3 + \underbrace{C^{16}H^8Az^2O^6}_{\text{Acide oxybenzuramique.}}$$

3° On fait agir le cyanate de potasse sur un sel d'amine acide.

$$C^2AzKO^2 + C^4H^3.Az^2.O^4.HCl = KCl + \underbrace{C^6H^6Az^2O^6}_{\text{Acide glycoluramique.}}$$

Propriétés. — Ces uréides acides sont cristallisés, solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

Ce sont des acides monobasiques dont les sels cristallisent généralement bien. Comme acides, ils donnent des éthers et des amides. Ces derniers composés se forment directement par action de l'ammoniaque sur les uréides précédents. Dans certains de ces uréides acides un équivalent d'hydrogène est remplacé par un radical alcoolique ou phénolique. Ces derniers composés se forment en remplaçant dans la préparation de l'acide uramique, l'amine acide par son dérivé alcoolique ou phénolique.

A 130-140 degrés, les acides uramiques perdent H^2O^2 et se transforment en uréides analogues au glycolyluréide.

Quand ces acides renferment des dérivés phénoliques, ils sont plus stables. Vers 200 degrés, ils se décomposent en perdant de l'urée et en donnant des acides diuramiques.

A 140 degrés, en vase clos, avec les alcalis ou les acides étendus, ils donnent une amine acide, du gaz carbonique et de l'ammoniaque, dans la proportion de 1 molécule de gaz carbonique à 1 molécule de gaz ammoniac.

Nous allons décrire les principaux acides uramiques.

ACIDE GLYCOLURAMIQUE.

Éq... $C^6H^6Az^2O^6$.

At... $C^3H^6Az^2O^3 = CO\left\langle\begin{matrix}AzH.CH^2CO^2H\\AzH^2.\end{matrix}\right.$

Syn. — *Acide hydantoïque, Oxacétylurée.*

Cet acide a été découvert par Baeyer et étudié surtout par Herzog.

Formation. — On chauffe de l'hydantoïne avec de la baryte (Baeyer). Obtenu ainsi, il est à l'état sirupeux.

On chauffe avec de l'eau de baryte le glycoluryle $C^8H^6Az^4O^4$, qui résulte de l'action de l'amalgame de sodium sur l'hydantoïne (Rheineck) :

$$C^8H^6Az^4O^4 + 2\,H^2O^2 = C^6H^6Az^2O^6 + C^2H^4Az^2O^2\,;$$

ou l'allantoïne (Baeyer) :

$$2C^8H^6Az^4O^6 + 7H^2O^2 = C^6H^6Az^2O^6 + 6AzH^3 + 3C^2O^4 + C^4H^2O^8;$$

ou du glycocolle avec de l'urée à 120-130 degrés (Heintz) :

$$C^4H^3(AzH^2)O^4 + C^2H^4Az^2O^2 = C^6H^6Az^2O^6 + AzH^3.$$

On fait bouillir une solution de glycocolle et d'urée avec l'eau de baryte (Baumann, Hopp).

Il résulte aussi de l'action du cyanate de potasse sur le sulfate de glycocolle (Wislicenus).

Préparation. — Le glycoluramate de baryte étant formé, on précipite exactement la baryte par l'acide sulfurique, on sépare le précipité, et on évapore la solution au bain-marie.

Propriétés. — Prismes monocliniques incolores, anhydres, peu solubles dans l'eau froide et dans l'alcool, assez solubles à chaud; l'éther en dissout seulement des traces.

L'acide chlorhydrique le dédouble vers 150-160 degrés en glycocolle, gaz carbonique et ammoniaque.

L'acide iodhydrique fumant agit de même à 160-170 degrés.

Il déplace l'acide carbonique des carbonates.

Les sels ont été étudiés surtout par Rheineck et Herzog.

Les sels de cet acide sont généralement cristallisables, ordinairement solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool.

Hydantoate d'ammoniaque, $C^6H^6Az^2O^6.AzH^3+H^2O^2$. — Gros cristaux qui perdent de l'ammoniaque à l'air en devenant opaques.

Hydantoate de soude, $C^6H^5NaAz^2O^6+H^2O^2$. — Aiguilles soyeuses, perdant leur eau à 130 degrés.

Hydantoate de potasse. — Sel difficilement cristallisable, formé de prismes hexaèdres et de rhomboèdres microscopiques.

Hydantoate de baryte, $C^6H^5BaAz^2O^6+H^2O^2$. — Il renferme 1 molécule d'eau quand le sel a été séché à 110 degrés. Corps amorphe; l'alcool le précipite sirupeux de sa solution aqueuse. Par agitation, il se solidifie.

Hydantoate de chaux. — Il ressemble au sel de soude.

Hydantoates de magnésium, de cuivre et de manganèse. — Précipités amorphes.

Hydantoate de plomb, $C^6H^5PbAz^2O^6+HO$. — Il cristallise en aiguilles, réunies en masses mamelonnées, assez solubles dans l'eau froide, et insolubles dans l'alcool à 90 degrés.

Hydantoate mercureux. — Petits globules brillants et transparents.

Hydantoate mercurique. — Précipité gélatineux.

Hydantoate d'argent, $C^6H^5AgAz^2O^6$. — Sel en très petits cristaux plats, peu solubles dans l'eau.

ACIDE MÉTHYLGLYCOLURAMIQUE.

Éq... $C^8H^8Az^2O^6$.

At... $C^4H^8Az^2O^3 = CO\begin{cases} AzH^2 \\ AzCH^3 - CH^2 - COOH. \end{cases}$

SYN. — *Acide sarcosurique, Acide méthylhydantoïque.*

Corps découvert par Schultzen dans l'urine d'un chien qui avait absorbé de la sarcosine.

Formation. — On fait agir le cyanate de potasse sur une solution aqueuse de méthylglycocolle. La réaction est faite en présence d'acide sulfurique (Salkowski).

Préparation. — On chauffe à 40 degrés pendant deux jours de la sarcosine et du cyanate d'ammoniaque (Baumann, Hopp) et l'on fait cristalliser dans l'alcool.

On obtient encore ce corps en faisant bouillir de la sarcosine, de l'urée et de l'eau de baryte.

Propriétés. — Acide monobasique cristallisant dans l'alcool en cristaux plats et disposés en étoiles, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante, solubles dans l'éther alcoolisé. En solution étendue, il est assez stable pour qu'on puisse évaporer sans décomposition; en solution concentrée, il perd une molécule d'eau et se transforme en méthylglycoluréide; ce caractère le différencie nettement de l'acide glycoluramique.

Chauffé en tube avec l'eau de baryte, il donne du gaz ammoniac, du gaz carbonique et de la sarcosine. Il présente une réaction acide très marquée.

Son *sel de baryte* est soluble dans l'eau, et insoluble dans l'alcool, qui le précipite même de sa solution aqueuse.

Le *sel de cuivre* est bleu vert, amorphe, et soluble dans l'eau.

DIOXYMÉTHYLACÉTYLURÉE-DIÉTHYLIQUE.

Éq... $C^{16}H^{16}Az^2O^8$.

At... $C^8H^{16}Az^2O^4 = C^2H^5O.CH^2.AzH.CO.AzH.CO.CH^2.OC^2H^5$.

On traite l'amide $C^4H^5O^2C^4H^2O^2AzH^2$ (2 molécules), par le brome (1 molécule), et une lessive de potasse (2 molécules) (Hofmann, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XVIII, p. 2736).

Il cristallise dans l'eau en aiguilles fusibles à 80 degrés, décomposables par action des alcalis ou des acides en formaldéhyde et autres produits.

ACIDE MÉTHYLHYDANTOÏNE-CARBONIQUE.

Cet acide se forme quand on chauffe peu de temps à 100 degrés de l'acide caffurique et de l'eau de baryte (E. Fischer).

Il existe seulement en solution aqueuse froide ; quand on chauffe l'eau, on a du gaz carbonique et de la méthylhydantoïne.

Il se conduit comme un acide faible.

Les sels sont plus stables que l'acide lui-même ; c'est ainsi que le sel de baryte n'est pas décomposé immédiatement par l'eau chaude, mais il l'est par l'acide carbonique.

COMPOSÉ TRICHLOROLACTIQUE.

L'acide trichlorolactique ajouté à de l'urée fondue donne un corps dont la formule est $C^8H^8Cl^3Az^4O^4$, qui cristallise dans l'eau en petites aiguilles.

Il se carbonise vers 203 degrés, se dissout très difficilement dans l'eau froide et dans l'alcool (Cech).

ACIDE ACÉTONYLURAMIQUE.

Éq... $C^{10}H^{10}Az^2O^6$.

At... $C^5H^{10}Az^2O^3 = \begin{matrix} AzH.CO.AzH^2 \\ | \\ (CH^3)^2.C.COOH. \end{matrix}$

Cet acide se forme, comme il a été dit à l'étude de l'acétonyluréide, quand on fait bouillir longtemps cet uréide avec l'eau de baryte (Urech) ; mais du sel barytique ainsi préparé, on n'arrive point à dégager un acide qu'on puisse faire cristalliser.

On le préparera en chauffant le sulfate de l'acide α-amido-isobutyrique avec du cyanate de potasse. Cet acide cristallise, est soluble dans l'eau et dans l'alcool bouillant, insoluble dans l'éther. Il perd de l'eau à 140 degrés, fond en continuant à perdre de l'eau à 160 degrés et régénère ainsi de l'acétonyluréide qui, lui, fond à 175 degrés.

Le *sel d'argent* $C^{10}H^9AgAz^2O^6$ cristallise en aiguilles anhydres.

ACIDE LACTURAMIQUE.

Éq... $C^8H^8Az^2O^6$.
At... $C^4H^8Az^2O^3 = AzH^2.CO.AzH.CH(CH^3)CO^2H$.

Formation. — 1° On évapore une solution de sulfate d'aniline et de cyanate de potasse.

2° On chauffe pendant peu de temps du lactyluréide et de l'eau de baryte.

Propriétés. — Petits prismes rhombiques, fusibles à 155 degrés, peu solubles à froid dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther, et qui, chauffés à 140 degrés, donnent du lactyluréide.

L'acide chlorhydrique concentré, à 150 degrés, dédouble ce composé en gaz carbonique, ammoniaque et alanine.

Le *sel de baryte* $C^8H^7BaAz^2O^6 + HO$, à 110 degrés, est un corps amorphe, facilement soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

Le *sel de plomb* $C^8H^7PbAz^2O^6 + H^2O^2$ est en masses irrégulières.

Le *sel de cuivre* est amorphe, vert-émeraude ; sa solution aqueuse est bleue.

ACIDE LEUCYLURAMIQUE.

Éq... $C^{14}H^{14}Az^2O^6$.
At... $C^7H^{14}Az^2O^3 = COAz^2H^3(C^6H^{10}OOH)$.

Voy. *Leucyluréide*, p. 690.

QUATRIÈME FAMILLE : URÉIDES DÉRIVÉS D'ACIDES TRIATOMIQUES ET BIBASIQUES

PREMIER GENRE. URÉIDES A RADICAUX BIVALENTS ACIDES

AMIDE MALYLURÉIQUE.

Éq... $C^{10}H^7Az^3O^6$.
At... $C^5H^7Az^3O^3 = CO\left\langle\begin{matrix}AzH \\ AzH.CO\end{matrix}\right\rangle CH.CH^2.CO.AzH^2$ (?).

Formation. — L'amide malyluréique résulte de la réaction de l'asparagine sur l'urée (Grimaux).

Préparation. — Pour l'obtenir, on mélange intimement 2 parties d'asparagine avec 1 partie d'urée et l'on chauffe le tout à 125 degrés pendant douze heures environ.

La masse entre en fusion, dégage de l'ammoniaque et finit par se solidifier en se colorant.

On reprend le tout par un poids d'eau bouillante double de la quantité d'asparagine employée, on fait bouillir avec du noir et on filtre.

Par le refroidissement se séparent des cristaux colorés qu'on purifie par recristallisation en présence de noir.

Il convient cependant de remarquer que quelque soin qu'on apporte à leur préparation, ils conserveront toujours une teinte jaune si la réaction qui leur a donné naissance a été effectuée au-dessus de 125 degrés.

Propriétés. — Rhomboèdres aigus, brillants, très peu solubles dans l'eau froide, solubles dans 5 parties d'eau à 100 degrés, insolubles dans l'alcool et l'éther, fusibles en se décomposant à 230-235 degrés. Le rendement ne dépasse pas 50 pour 100 de l'asparagine employée. Il se produit en effet en même temps un corps jaune brun, présentant une fluorescence verte et résultant de l'action de l'urée sur l'amide malyluréique formé. Par ébullition avec de l'acide azotique ou de l'acide chlorhydrique, l'amide malyluréique donne un sel ammoniacal et de l'acide malyluréique $C^{10}H^{6}Az^{2}O^{8}$.

ACIDE MALYLURÉIQUE.

Éq... $C^{10}H^{0}Az^{2}O^{8}$.

At... $C^{5}H^{6}Az^{2}O^{4} = CO^{2}H.CH^{2}.CH \left\langle \begin{array}{l} AzH.CO \\ \quad\quad | \\ CO-AzH \end{array} \right.$ (?).

Formation. — M. Grimaux a réussi à obtenir l'acide malyluréique au moyen des réactions suivantes :

L'asparagine (amide-amidosuccinique), chauffée avec de l'urée, s'y unit avec élimination d'eau et d'ammoniaque :

$$\underbrace{C^{8}H^{8}Az^{2}O^{6}}_{\text{Asparagine.}} + \underbrace{C^{2}O^{2}Az^{2}H^{4}}_{\text{Urée.}} = \underbrace{C^{10}H^{7}Az^{3}O^{6}}_{\text{Amide malyluréique.}} + H^{2}O^{2} + AzH^{3}.$$

Ce composé à la fois amide et uréide se transforme en $C^{10}H^{6}Az^{2}O^{8}$ par ébullition avec l'acide chlorhydrique, en même temps qu'il se forme du chlorure d'ammonium :

$$\underbrace{C^{10}H^{7}Az^{3}O^{6}}_{\text{Amide malyluréique.}} + H^{2}O^{2} + HCl = \underbrace{C^{10}H^{6}Az^{2}O^{8}}_{\text{Acide malyluréique.}} + AzH^{4}Cl.$$

Préparation. — On prépare l'acide malyluréique en faisant bouillir son amide avec quatre fois son poids d'acide chlorhydrique.

On concentre à consistance pâteuse, et l'on termine en chauffant au bain-marie jusqu'à expulsion complète de l'acide chlorhydrique.

La masse sèche est reprise par trois fois son poids d'eau bouillante, et cette solution abandonne par le refroidissement des cristaux d'acide malyluréique, tandis que le chlorhydrate d'ammoniaque reste en dissolution. On purifie l'acide malyluréique par recristallisation en présence de noir.

Propriétés. — L'acide malyluréique est en prismes blancs, ou légèrement teintés de jaune, et brillants.

Sa solution rougit le tournesol et décompose les carbonates.

Il donne facilement des sels, qui tous sont solubles, excepté le sel d'argent.

Le *sel de baryte* a été obtenu par action de l'acide sur le carbonate de baryte et concentration de la solution dans le vide. C'est une poudre blanche, amorphe. Il renferme 1 molécule d'eau pour la formule atomique (Grimaux) ou 4 molécules (Guareschi).

Les propriétés de l'acide malyluréique sont bien connues grâce aux travaux de M. Grimaux. A l'ébullition, l'acide azotique ordinaire attaque faiblement l'acide malyluréique. L'acide fumant par action prolongée fournit, en petite quantité, un dérivé nitré, en fines aiguilles jaune pâle, doué d'une saveur sucrée, que les alcalis colorent en jaune et qui se décompose à 188 degrés avec explosion. Mais en même temps que ce composé nitré se forme, l'acide malyluréique se détruit. M. Grimaux n'a obtenu le composé nitré qu'en très petite quantité ; il n'a pu le purifier, et les analyses n'ont point donné de chiffres concordants. Le permanganate n'a pas donné de meilleurs résultats. Le brome, à 100 degrés, soit seul, soit en présence d'eau, réagit sur l'acide malyluréique et fournit des dérivés nombreux.

Action du brome sur l'acide malyluréique.

En chauffant à 100 degrés, pendant vingt-quatre heures, 1 partie d'acide malyluréique, 4 parties de brome et 5 parties d'eau, le brome disparaît. L'opération est faite en tubes scellés, et à l'ouverture de ces tubes, du gaz carbonique se dégage; de plus les tubes sont remplis d'une substance cristallisée légère. M. Grimaux la sépare à la trompe et l'obtient pure par une ou deux cristallisations dans l'eau bouillante; elle répond à la formule $C^{18}H^{4}Br^{6}Az^{4}O^{10}.H^{2}O^{2}$.

Le liquide renferme des traces d'une substance présentant l'aspect et les propriétés des isoalloxanates. Évaporé, il laisse un résidu insoluble dans l'eau froide. Ce résidu, repris par une grande quantité d'eau bouillante, finit par s'y dissoudre en totalité. Par le refroidissement de cette solution se sépare une poudre soluble dans 400 parties d'eau bouillante et dont la formule est $C^{18}H^{4}Br^{4}Az^{4}O^{10}$.

Les eaux mères dans lesquelles ce dernier corps s'est séparé laissent déposer par concentration des paillettes légères, assez solubles dans l'eau, dont la formule est $C^{16}H^{5}BrAz^{4}O^{8}$.

Des variations dans les quantités relatives de brome et d'eau entraînent des variations dans les quantités relatives de ces différents bromures produits, mais n'entraînent point la formation de composés nouveaux.

Avec le brome sec, M. Grimaux a obtenu les bromures précédents et en plus deux autres: $C^{18}H^{6}Br^{2}AzO^{10}$, corps amorphe, et $C^{8}H^{4}Br^{2}Az^{2}O^{6}$, parfaitement cristallisé.

Avec peu de brome, on a le corps amorphe ; avec 4 parties de brome pour une partie d'acide et une chauffe de quarante-huit à soixante-douze heures, on a le second.

Il se forme donc cinq composés bromés :

$$C^{18}H^{6}Br^{6}Az^{4}O^{12},$$
$$C^{18}H^{4}Br^{4}Az^{4}O^{10},$$
$$C^{18}H^{6}Br^{2}Az^{4}O^{10},$$
$$C^{16}H^{5}BrAz^{4}O^{8},$$
$$C^{8}H^{4}Br^{2}Az^{2}O^{6}.$$

Les formules de ces corps ont été établies non seulement par l'analyse, mais en tenant compte de leurs produits de transformation.

Constitution de ces bromures. — Ils appartiennent à deux séries : 1° Ils sont formés par l'union d'une molécule d'acide malyluréique avec une autre molécule d'acide malyluréique ayant perdu $C^{2}O^{4}$. En même temps il y a substitution bromée.

2° Deux molécules d'acide s'unissent en perdant $2\,C^{2}O^{4}$, ou un uréide simple se forme avec perte de $C^{2}O^{4}$, ces pertes de gaz carbonique étant accompagnées d'une substitution bromée.

Examinons ces composés bromés:

I

MALOLACTURILE HEXABROMÉ.

Éq... $C^{18}H^{6}Br^{6}Az^{4}O^{12}$.
At... $C^{9}H^{6}Br^{6}Az^{4}O^{6}$.

C'est le premier des composés bromés obtenu par M. Grimaux et dont il a été parlé ci-dessus.

Formation. — On chauffe pendant vingt-quatre heures, à 100 degrés, 1 partie d'acide malyluréique avec 2 parties d'eau et 4 parties de brome :

$$2(C^{10}H^{6}Az^{2}O^{8}) + 12\,Br = C^{18}H^{6}Br^{6}Az^{4}O^{12} + C^{2}O^{4} + 6\,HBr.$$

Préparation. — Après vingt-quatre heures de chauffe, on laisse refroidir, on filtre à la trompe et on recueille un corps blanc que l'on purifie par une ou deux cristallisations dans 30 parties d'eau bouillante.

Propriétés. — Paillettes très légères, d'aspect nacré, ayant le toucher du talc, peu solubles dans l'éther, dans l'alcool et dans l'eau froide, solubles dans 35 parties d'eau bouillante.

Ce corps fond à 250 degrés en se décomposant, et donne à la distillation sèche du charbon et du bromoforme.

Il n'est pas attaqué par l'acide azotique même à l'ébullition, tandis que les alcalis le détruisent avec la plus grande facilité ; arrosé avec quelques gouttes de potasse, il donne aussitôt un trouble laiteux dû à la production de bromoforme, il se forme en même temps du bromure de potassium et de l'oxalate de potasse.

Le brome ne l'attaque pas à 100 degrés. A cette même température, l'acide bromhydrique le décompose. A 100 degrés avec 10 parties d'acide bromhydrique au bout de trois jours, la moitié du corps hexabromé a disparu. Les tubes renferment du brome libre; par évaporation au bain-marie on obtient un corps $C^{18}H^4Br^4Az^4O^{10}$.

La transformation est représentée par l'équation suivante :

$$C^{18}H^6Br^6Az^4O^{12} = C^{18}H^4Br^4Az^4O^{10} + 2Br + H^2O^2.$$

Ce corps, chauffé avec un excès de brome et de l'eau, redonnerait, par réaction inverse, du malolacturile hexabromé.

Ce diuréide peut être appelé malolacturile hexabromé, car il renferme des résidus bromés de la malylurée et de l'éthylène lactylurée.

II

Éq... $C^{18}H^4Br^4Az^4O^{10}$.
At... $C^9H^4Br^4Az^4O^5$.

Formation. — Il se forme en même temps que $C^{18}H^6Br^6Az^4O^{12}$ dans l'action de 4 parties de brome en présence d'eau sur l'acide malyluréique ; il reste dans les eaux mères. Il se forme encore par action de l'acide bromhydrique sur $C^{18}H^6Br^6Az^4O^{12}$.

Préparation. — On l'obtient en grande quantité en employant seulement 3 parties de brome, 4 parties d'eau et 1 partie d'acide, et en chauffant à 100 degrés.

On filtre pour séparer un peu de malolacturile bromé ; on évapore à siccité et on reprend par 400 parties d'eau bouillante.

Par le refroidissement le composé en Br^4 se sépare.

Propriétés. — Poudre blanche, légère, à reflets chatoyants, se décomposant sans fondre, à haute température.

Peut-être pourrait-on représenter ce corps par $C^{36}H^6Br^8Az^8O^{18}$ (voy. Grimaux, thèse citée, p. 58).

$C^{18}H^4Br^4Az^4O^{10}$ fournit avec l'acide azotique un dérivé nitré ; avec les alcalis il ne donne ni bromoforme ni oxalate.

Chauffé doucement avec un peu d'eau de baryte, il donne un sel de baryum

violet qui devient blanc par l'ébullition. Ce sel, chauffé à siccité avec quelques gouttes d'acide azotique, fournit un résidu qui se colore en pourpre par addition de quelques gouttes d'ammoniaque. Ce produit donne la réaction de la murexide, mais n'a point été isolé cristallisé.

L'ammoniaque, après ébullition prolongée et évaporation, laisse un résidu brun, qui, traité par quelques gouttes d'acide azotique à chaud, laisse une matière incolore qui, avec l'ammoniaque à chaud, se colore en pourpre ; avec la baryte, on a un précipité blanc qui se colore en violet à l'air, et avec la potasse, un précipité qui peu à peu devient pourpre.

III

Éq... $C^{18}H^{6}Br^{2}Az^{4}O^{10}$.
At... $C^{9}H^{6}Br^{2}Az^{4}O^{5}$.

Ce composé se forme en faible quantité quand on chauffe à 100 degrés à sec, pendant vingt-quatre heures, 2 parties de brome et 1 partie d'acide malyluréique.

On purifie le produit par cristallisation et recristallisation.

Petits cristaux jaunâtres, solubles dans l'alcool et dans l'éther, plus solubles dans l'eau.

Chauffé avec de l'eau et du brome, il régénère, comme il a été dit, du malolacturile hexabromé $C^{18}H^{6}Br^{6}Az^{4}O^{12}$.

Il convient de reconnaître que les analyses sont insuffisantes pour établir la formule de ce composé bromé, mais sa transformation en $C^{18}H^{6}Br^{6}Az^{4}O^{12}$ doit faire admettre la formule donnée par M. Grimaux.

IV

Éq... $C^{16}H^{5}BrAz^{4}O^{8}$.
At... $C^{8}H^{5}BrAz^{4}O^{4}$.

Ce composé se produit par action du brome sur l'acide malyluréique en présence d'eau.

Préparation. — On chauffe à 100 degrés pendant huit à dix heures, 2 parties de brome, 1 partie d'acide et 4 parties d'eau. On évapore à siccité le contenu des tubes, on lave le résidu avec très peu d'eau froide pour dissoudre l'acide oxalique et le bromure d'ammonium formés, puis on fait dissoudre la masse dans quatre cents fois son poids d'eau bouillante. Après refroidissement, on filtre, ce qui sépare le composé $C^{18}H^{4}Br^{4}Az^{4}O^{10}$ qui se forme aussi dans la réaction, et on évapore au huitième. Au bout de dix à douze heures, des cristaux se sont séparés en lamelles légères, colorées en jaune et qu'il convient de purifier par recristallisation dans l'eau.

Propriétés. — Cristaux plats et légers, légèrement solubles dans l'alcool et dans l'éther, solubles dans 15 à 20 parties d'eau bouillante, se décomposant à 142 degrés sans fondre.

L'analyse élémentaire et les propriétés physiques de ce corps sont insuffisantes pour établir sa formule, mais on peut la déduire de l'action exercée sur lui par le brome et l'eau; chauffé en effet dans de telles conditions, il donne de l'*hydrobibromomalonylurée :*

$$C^{16}H^5BrAz^4O^8 + 4Br + 2H^2O^2 = \underbrace{2C^8H^4Br^2Az^2O^6}_{\text{Hydrobibromo-malonylurée.}} + HBr.$$

V

HYDROBIBROMOMALONYLURÉE.

Éq... $C^8H^4Br^2Az^2O^6$.

At... $C^4H^4Br^2Az^2O^3 = CO \left\langle \begin{matrix} AzH.CH(OH) \\ AzH - CO - \end{matrix} \right\rangle CBr^2 (?)$.

Ce corps se produit, accompagné d'autres produits bromés, par action du brome sur l'acide malyluréique sec.

Préparation. — Un poids donné d'acide malyluréique donne approximativement son poids d'hydromalonylurée bibromée en chauffant pendant trois jours à 100 degrés 1 partie d'acide malyluréique et 5 parties de brome. La quantité d'acide bromhydrique produite étant considérable, il est prudent de ne point trop remplir les tubes.

Dans les tubes se forment des cristaux colorés en brun par le brome. On les dissout dans cinq fois leur poids d'eau bouillante. Par le refroidissement il se sépare des cristaux presque incolores renfermant un peu du produit hexabromé. On les sépare et on concentre le liquide jusqu'à pellicule. A froid, des cristaux presque purs d'hydrobibromalonylurée se séparent, légèrement colorés en jaune. Les eaux mères évaporées à sec au bain-marie fournissent un peu du composé $C^{18}H^4Br^4Az^4O^{10}$.

On reprend donc les cristaux par cinq fois leur poids d'eau à l'ébullition en présence de noir. On filtre, on laisse refroidir à 70 degrés, ce qui permet à presque tout le malolacturile de déposer. On filtre et on met la liqueur au bain-marie en conduisant très lentement l'évaporation; au bout de douze heures les cristaux sont formés.

Propriétés. — Cette urée cristallise en tables hexagonales, solubles dans l'alcool et dans l'éther, solubles dans quatre à cinq fois leur poids d'eau bouillante et dix fois leur poids d'eau froide.

Une température de 100 degrés ne l'altère pas, tandis qu'à 150 degrés au bout de plusieurs heures il y a décomposition.

Cet uréide, chauffé doucement avec l'eau de baryte, donne une masse vio-

lette, qui, à l'ébullition, se transforme rapidement en un précipité blanc. Le sel violet traité à chaud par l'acide azotique donne ensuite par l'ammoniaque la réaction des isoalloxanates. Chauffé doucement avec une solution étendue d'ammoniaque, il développe une coloration rose, qui fonce peu à peu jusqu'à devenir pourpre en absorbant l'oxygène de l'air. La coloration est celle de la murexide; ce corps paraît à M. Grimaux être identique non avec la vraie murexide, mais avec l'isomurexide de Grégory ou isoalloxanate d'ammoniaque (Grégory, *Rev. scient.*, t. II, p. 19, 1840. Voy. Grimaux, thèse citée, p. 63 et suivantes).

Le précipité formé par la baryte, précipité violet qui disparaît d'abord par l'agitation, puis devient blanc et persistant, présente au microscope l'aspect de l'alloxanate; séché à 100 degrés, il a donné à l'analyse 44,70 pour 100 de baryum, la théorie exige 44,80 pour 100 pour le sel de baryum séché à 120 degrés, sa formule étant d'après Liebig et Wœhler $2(C^8H^3Ba^2Az^2O^{10})+H^2O^2$.

L'acide azotique n'agit pas, même à l'ébullition, sur l'hydromalonylurée bibromée.

DEUXIÈME GENRE : URÉIDES A RADICAUX BIVALENTS NEUTRES.

TARTRONYLURÉE.

Éq... $C^8H^4Az^2O^8$.

At... $C^4H^4Az^2O^4 = CO \left\langle \begin{matrix} AzH - CO \\ AzH - CO \end{matrix} \right\rangle CH(OH)$.

Syn. — *Acide dialurique.*

Baeyer a considéré l'acide dialurique comme un uréide tartronique. Le dédoublement du sel de soude de l'acide dialurique est venu confirmer cette manière de voir, car sa solution aqueuse, par une ébullition prolongée, se décompose en carbonate d'ammoniaque et tartronamate de soude (Menschutkin).

Formation. — 1° On fait agir l'hydrogène naissant sur l'alloxane, soit au moyen du zinc et de l'acide chlorhydrique, soit au moyen de l'acide sulfhydrique à chaud (Liebig et Wœhler) :

$$C^8H^2Az^2O^8 + H^2 = C^8H^4Az^2O^8 ;$$

Soit encore au moyen de l'amalgame de sodium (Baeyer).

2° Il a encore été obtenu par Baeyer en faisant agir l'hydrogène sulfuré sur l'acide bibromobarbiturique :

$$C^8H^2Br^2Az^2O^6 + H^2O^2 + H^2S^2 = C^8H^4Az^2O^8 + 2HBr + S^2.$$

3° Par ébullition prolongée de l'alloxane avec une solution de potasse on obtient du dialurate de potasse (Strecker) :

$$2\,C^8H^2Az^2O^8 + 2\,KHO^2 = \underbrace{C^8H^3KAz^2O^8}_{\text{Dialurate de potasse.}} + \underbrace{C^6H^3KAz^2O^8}_{\text{Oxalurate de potasse.}} + C^2O^4.$$

4° L'acide dialurique se produit aussi dans des réactions complexes. Si l'on traite l'alloxane par l'ammoniaque et l'acide cyanhydrique, une partie de l'alloxane s'empare de O^2, cet oxygène provenant de l'eau. L'alloxane est ainsi transformée en oxaluramide et gaz carbonique. Mais H^2 provenant de l'eau décomposée se fixant sur une autre quantité d'alloxane donne de l'acide dialurique $C^8H^2Az^2O^8 + H^2 = C^8H^4Az^2O^8$.

5° L'eau ou les solutions alcalines faibles peuvent dédoubler à 100 degrés l'acide urique en acide dialurique et urée, ou produits de décomposition de l'urée (M. Magnier de la Source) :

$$\underbrace{C^{10}H^4Az^4O^6}_{\text{Acide urique.}} + 2\,H^2O^2 = \underbrace{C^8H^4AzO^8}_{\text{Acide dialurique.}} + \underbrace{C^2H^4Az^2O^2}_{\text{Urée.}}.$$

Préparation. — On fait réagir sur l'alloxane un mélange de 16 parties d'urée et de 32 parties d'acide chlorhydrique de concentration moyenne et on ajoute peu à peu 3 parties de chlorate de potasse finement pulvérisé.

On prépare aussi l'acide dialurique en faisant passer de l'hydrogène sulfuré dans une solution bouillante d'alloxane. Après réaction, le soufre est séparé par le filtre et le liquide est neutralisé par du carbonate d'ammoniaque.

Le dialurate d'ammoniaque dépose ; il est dissous dans l'acide chlorhydrique bouillant pour mettre l'acide dialurique en liberté.

Propriétés. — Prismes courts à 4 pans. Ces cristaux humectés d'eau s'oxydent rapidement à l'air, en donnant par une réaction inverse de celle qui leur a donné naissance de l'alloxane qui s'unit à l'acide non décomposé pour former de l'alloxantine.

Ils sont peu solubles dans l'eau froide.

Chauffés avec de la glycérine à 150 degrés, ils donnent de l'acide hydurilique, de l'acide formique, de l'ammoniaque et du gaz carbonique.

L'acide dialurique réduit l'azotate d'argent.

L'acide dialurique donne des sels neutres aux réactifs. La composition des sels n'est point établie exactement.

Wœhler et Liebig, ainsi que Baeyer, donnent à ces sels la formule générale $C^8H^3MAz^2O^8$, mais Menschutkin admet que les bases donnent deux séries de sels, qui sont :

$$C^8H^3MAz^2O^8 \quad \text{et} \quad C^{14}H^8M^2Az^4O^{20}.$$

De plus, ces sels se transforment facilement les uns dans les autres. Nous

ferons simplement remarquer que les formules ne montrent pas bien les relations qui pourraient exister entre ces deux séries de sels.

De l'acide dialurique se rapprochent un certain nombre de corps qui se rattachent aussi au malonyluréide et à ses dérivés. On pourrait par exemple rapprocher l'uramile, l'acide thionurique, etc., aussi bien de l'acide dialurique que du malonyluréide (acide barbiturique).

De l'uramile et de l'acide thionurique on peut rapprocher l'acide iso-urique, l'acide hydurilique, l'alloxantine et l'acide purpurique.

Nous étudierons ici, après l'acide dialurique, l'acide hydurilique, etc... Mais donnons d'abord les propriétés des principaux dialurates.

Dialurates.

Sels ammoniacaux. — Le sel qui se forme dans la préparation de l'acide dialurique avec l'acide sulfhydrique quand on ajoute du carbonate d'ammoniaque est $C^{14}H^8(AzH^4)^2Az^4,O^{20}$. Par recristallisation, en présence de carbonate dans l'eau bouillante, il forme le sel $C^8H^3AzH^4Az^2O^8$.

Le premier sel est en longues aiguilles rouge-sang à 100 degrés, assez solubles dans l'eau bouillante.

Le second sel est en petites lamelles, peu solubles dans l'eau bouillante, qui retransforme ce sel en $C^{14}H^8(AzH^4)^2Az^4O^{20}$.

Sels de potasse. — Sel $a = C^{14}H^8K^2Az^4O^{20}$. — Il se forme par action d'une solution bouillante des deux sels ammoniacaux sur l'acétate de potasse.

Ce premier sel, en présence d'une grande quantité de carbonate de potasse, donne un second sel, sel $b = C^8H^3KAz^2O^8$.

Le sel b se dissout dans l'eau bouillante en donnant le sel a.

Le sel a est en fines aiguilles qui se colorent en rose au contact de l'air. Il est difficilement soluble dans l'eau bouillante.

Sels de soude. — Sel $a = C^{14}H^8Na^2Az^4O^{20}$. — Aiguilles brillantes, difficilement solubles dans l'eau bouillante, qui les décompose à la longue en gaz carbonique, ammoniaque et tartronamate :

$$C^8H^4Az^2O^8 + 2H^2O^2 = C^6H^5AzO^8 + AzH^3 + C^2O^4.$$

Sel $b = C^8H^3NaAz^2O^8$. — Ce sel n'a point été obtenu.

Sel $c = C^{28}H^{14}Na^4Az^8O^{38}$. — Ce sel résulte de l'action de la chaleur à 130 degrés sur le sel a.

Par action de l'eau, il se transforme en donnant le sel a.

Sel de baryte, $C^{14}H^8Ba^2Az^4O^{20}$. — C'est le seul sel de baryte qui semble connu.

Précipité cristallin à peu près insoluble dans l'eau bouillante.

Dialurate d'urée. — L'urée et l'acide dialurique se combinent dès la température ordinaire pour donner un sel étudié par Mulder. On mêle pour l'obtenir les solutions d'acide dialurique et d'urée.

Ce sel d'urée est cristallisable, et peu soluble dans l'eau froide.

ACIDE HYDURILIQUE.

Éq... $C^{16}H^6Az^4O^{12}$.
At... $C^8H^6Az^4O^6 = CAz.Az(C^3H^2O^3).Az^2(CO)(C^3H^2O^2)H$ (?).

SYN. — *Diuréide malonyl-tartronique.*

On peut le considérer comme :

$$C^{16}H^6Az^4O^{12} = C^8H^4Az^2O^6 + C^8H^4Az^2O^2 - H^8O^2.$$

Formation. — Cet acide, qui existe avec 1 ou 2 molécules d'eau, a été découvert par Schlieper. Il s'obtient à l'état de sel ammoniacal, en même temps que de l'alloxane, quand on fait réagir de l'acide azotique, de densité égale à 1,25, sur de l'acide urique.

L'acide obtenu résulte vraisemblablement d'une réaction secondaire, c'est-à-dire de la transformation de l'alloxane primitivement produite. Il a été en effet constaté, par Finck, qu'une ébullition prolongée d'alloxane ou d'alloxantine avec de l'acide sulfurique très dilué donne des quantités très appréciables de ce même sel.

Du reste, quand on chauffe en tube à 170 degrés de l'alloxane ou de l'alloxantine, on obtient de l'acide hydurilique et d'autres composés :

$$\underbrace{6C^8H^2Az^2O^8}_{\text{Alloxane.}} + 10H^2O^2 = \underbrace{C^{16}H^6Az^4O^{12}}_{\text{Acide hydurilique.}} + 8AzH^3 + C^4H^2O^8 + 4C^2O^2 + 10C^2O^4.$$

On l'obtient encore quand on chauffe de l'acide dialurique et de la glycérine à 150 degrés. La réaction est la suivante (Baeyer) :

$$\underbrace{5C^8H^4Az^2O^8}_{\text{Alloxane.}} = 2(C^{16}H^5.AzH^4.Az^4O^{12}) + C^2H^2O^4 + 3C^2O^4.$$

On peut le former en chauffant l'acide urique et l'acide sulfurique à 110-130 degrés; ou en traitant l'acide dibromobarbiturique par l'acide iodhydrique.

Préparation. — Pour préparer l'acide hydurilique, on chauffe l'alloxantine cristallisée en vase clos à 170 degrés pendant trois ou quatre heures, puis on dissout la masse dans l'eau. La solution additionnée d'un excès d'acide chlorhydrique et soumise à l'évaporation laisse déposer des cristaux d'acide hydurilique, que l'on traite à plusieurs reprises par l'acide chlorhydrique concentré

afin d'enlever toute trace d'ammoniaque. On fait cristalliser une deuxième fois dans l'eau distillée.

Propriétés. — L'acide hydurilique est en petits prismes à quatre pans renfermant 2 molécules d'eau; cependant de sa solution aqueuse concentrée et bouillante il peut être précipité à l'état de poudre cristalline renfermant 1 seule molécule d'eau.

Il est assez soluble dans l'eau bouillante et très peu soluble dans l'alcool. Les réducteurs n'exercent sur lui aucune action.

Le chlorure ferrique colore ses solutions en vert foncé; le brome et l'acide azotique donnent les produits de substitution du malonyluréide que nous avons étudiés déjà.

Le chlore, formé par un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse, le transforme en acide hydurilique bichloré.

L'acide hydurilique est bibasique; il forme deux séries de sels bien caractérisés, ordinairement cristallisés, montrant une grande tendance à fournir des sels doubles.

Hydurilates.

Ces sels ont été étudiés par Baeyer.

Sels ammoniacaux. — 1° $C^{16}H^5.AzH^4.Az^4O^{12}$. — Il se forme en ajoutant de l'acide acétique à la solution du sel ammoniacal neutre. Il précipite alors sous la forme de petits octaèdres. Ce sel est assez soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne en petits grains cristallins ou en masses cristallines.

2° $C^{16}H^4(AzH^4)^2Az^4O^{12} + H^2O^2$ et $+ 2H^2O^2$. — Ce sel, qui est le sel neutre, cristallise par refroidissement rapide en cristaux fins et allongés renfermant H^2O^2. Un refroidissement lent donne de plus gros cristaux monocliniques, renfermant $2H^2O^2$. Il est soluble dans l'eau, et bien plus soluble en présence d'ammoniaque.

Sels de soude. — On ne connaît pas le sel acide.

Le sel neutre cristallise en prismes qui contiennent 4 molécules d'eau.

Sels de chaux. — Sel acide, $C^{16}H^5CaAz^4O^{12} + 4H^2O^2$; en atomes :

$$(C^8H^5Az^4O^6)^2Ca + 8H^2O^2.$$

Prismes insolubles dans l'eau.

Sel neutre, $C^{16}H^4Ca^2Az^4O^{12} + 3H^2O^2$. — Il s'obtient en faisant réagir l'acide et l'acétate de chaux. C'est un précipité qui, d'abord amorphe, devient ensuite cristallin.

Le *sel neutre de baryte* renferme 1 molécule d'eau.

Le *sel neutre de zinc* renferme 2 molécules d'eau.

Le sel acide cristallise en aiguilles.

Le *sel acide de cuivre* renferme 2 molécules d'eau, ou 4 molécules pour la formule atomique.

Le *sel neutre de cuivre* renferme 4 molécules d'eau.

Le *sel d'argent* est très instable; l'eau le détruit à l'ébullition avec précipitation d'argent métallique.

ACIDE HYDURILIQUE BICHLORÉ.

Éq... $C^{16}H^4Cl^2Az^4O^{12} + 2H^2O^2$.
At... $C^8H^4Cl^2Az^4O^6 + 2H^2O$.

Cet acide a été obtenu par Baeyer en faisant agir le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique sur l'acide hydurilique. On doit faire avec l'acide hydurilique et de l'acide chlorhydrique concentré une masse pâteuse à laquelle on ajoute ensuite successivement le chlorate de potasse.

Poudre très peu soluble dans l'eau aussi bien à chaud qu'à froid. Cet acide se dissout dans l'acide sulfurique et est précipité par addition d'eau en petits cristaux rhombiques renfermant 2 molécules d'eau.

Il est très stable en présence des acides, mais en présence des alcalis il abandonne son chlore pour donner le chlorure de la base employée.

Il est bibasique comme l'acide hydurilique.

Le sel neutre de potasse est une poudre cristalline un peu soluble dans l'eau bouillante et contenant 2 molécules d'eau.

ACIDE ISO-URIQUE.

Éq... $C^{10}H^4Az^4O^6$.
At... $C^5H^4Az^4O^3 = C^4H^3Az^2O^3(AzH.CAz)$.

Cet acide, isomérique avec l'acide urique, a été découvert par Mulder.

On peut l'étudier ici, car il se rattache à la dialuramine, qui elle-même est liée à l'acide dialurique. On peut, en effet, considérer l'acide iso-urique comme la cyanodialuramine.

Préparation. — On mélange des solutions concentrées de cyanamide (1 p.) et d'alloxantine (2 p.) et on maintient le liquide en ébullition pendant quelque temps :

$$C^2Az.AzH^2 + C^{16}H^4Az^4O^{14} = \underbrace{C^{10}H^4Az^4O^6}_{\text{Acide iso-urique.}} + \underbrace{C^8H^2Az^2O^8}_{\text{Alloxane.}}$$

L'acide iso-urique se sépare sous la forme d'une poudre blanche.

Propriétés. — Poudre blanche presque insoluble dans l'eau, et soluble dans les alcalis; les acides la précipitent de cette solution à l'état gélatineux et le précipité ne devient pas cristallin comme c'est le cas pour l'acide urique.

L'acide iso-urique diffère encore de l'acide urique en ce qu'il est oxydé plus facilement par l'iode ou par l'oxygène en liqueur alcaline. Il ne donne pas d'acide uroxanique.

En dissolution dans le carbonate neutre de potasse à la température ordinaire, il réduit la solution d'azotate d'argent.

DIURÉIDE TARTRONYL-MÉSOXALIQUE

ALLOXANTINE.

Éq... $C^{16}H^4Az^4O^{14}$.
At... $C^8H^4Az^4O^7$.

On doit représenter l'alloxantine par la formule :

$$C^{16}H^4Az^4O^{14} = C^8H^4Az^2O^8 + C^8H^2Az^2O^8 - H^2O^2.$$

En effet, lorsqu'on mélange des solutions aqueuses de tartronyluréide et de mésoxalyluréide, ces deux uréides s'unissent en perdant une molécule d'eau et il se forme un dépôt d'alloxantine.

Ce corps est intermédiaire entre les deux uréides précipités; il doit donc se produire quand le tartronyluréide est oxydé avec ménagement ou que le mésoxalyluréide est réduit partiellement.

Il se produit aussi dans d'autres réactions moins régulières.

Formation. — 1° On réduit l'alloxane à froid par l'hydrogène sulfuré, ou par le chlorure d'étain;

2° On chauffe de l'alloxane avec l'acide sulfurique étendu;

3° On l'obtient aussi par oxydation de l'acide dialurique à l'air;

4° En chauffant un mélange d'urée, d'acide malonique et d'oxychlorure de phosphore on a de la malonylurée : la malonylurée bibromée est ensuite réduite (M. Grimaux);

5° Par action directe de l'alloxane sur l'acide dialurique:

$$C^8H^2Az^2O^8 + C^8H^4Az^2O^8 = C^8H^4Az^4O^{14} + H^2O^2.$$

Préparation. — Pour préparer l'alloxantine on réduit généralement le mésoxalyluréide par l'hydrogène sulfuré. Il se forme toujours du tartronyluréide en certaine quantité; on abandonne donc le liquide à l'air jusqu'à ce qu'il ne dépose plus de cristaux, le tartronyluréide étant alors transformé par oxydation en alloxantine. On reprend le dépôt par l'eau bouillante; le soufre reste insoluble et est séparé par filtration.

L'alloxantine cristallise par le refroidissement.

Propriétés. — L'alloxantine se présente en petits prismes obliques, contenant 3 molécules d'eau qu'elle perd à 150 degrés. Elle est difficilement soluble dans l'eau froide. Elle semble être dimorphe.

Elle est acide, forme des sels colorés en violet et peu stables; l'étude de ces sels est incomplète.

L'eau de baryte donne avec l'alloxantine une réaction considérée comme caractéristique : elle donne un précipité violet qui, à l'ébullition, devient rapidement blanc, et se transforme en dialurate et alloxanate.

Le chlorure ferrique colore l'alloxantine en violet intense; les oxydants transforment l'alloxantine en alloxane; les réducteurs, l'amalgame de sodium, le chlorure stanneux, donnent de l'acide dialurique.

Chauffée avec du gaz ammoniac, elle se colore en violet pourpre par suite de production de purpurate d'ammoniaque; avec l'ammoniaque aqueuse et une chauffe prolongée, on a de l'uramile.

Elle réduit les sels d'argent.

Chauffée avec de l'eau à 180-190 degrés, elle donne de l'acide oxalique, de l'ammoniaque, de l'oxyde de carbone et du gaz carbonique (Hlasiwetz).

L'acide sulfurique à 120 degrés donne de l'acide barbiturique et de l'acide parabanique, tandis que par ébullition d'une solution sulfurique étendue on a de l'hydurilate d'ammoniaque.

En faisant bouillir de l'alloxantine et du sel ammoniac, on a de l'uramile et de l'alloxane :

$$C^{16}H^4Az^4O^{14} + AzH^4Cl = \underbrace{C^8H^5Az^3O^6}_{\text{Uramile.}} + \underbrace{C^8H^2Az^2O^8}_{\text{Alloxane.}} + HCl.$$

De l'alloxantine rapprochons un produit obtenu par Rochleder, en faisant agir le chlore sur la caféine. Ce produit, nommé acide amalique, a été considéré par Gerhardt comme de l'alloxantine tétraméthylée :

$$\underbrace{C^{16}H^4Az^4O^{14}}_{\text{Alloxantine.}} \qquad \underbrace{C^{16}(C^2H^3)^4Az^4O^{14}.}_{\text{Alloxantine tétraméthylée ou acide amalique.}}$$

Ce même acide amalique se produit aussi par action de l'hydrogène sulfuré sur la diméthylalloxane (E. Fischer) :

$$2C^8(C^2H^3)^2Az^2O^8 + H^2 = H^2O^2 + C^{24}H^{12}Az^4O^{14} \quad \text{ou} \quad C^{16}(C^2H^3)^4Az^4O^{14}.$$

Cet acide, par oxydation, semble fournir de l'acide diméthylparabanique.

Voy. Alcaloïdes naturels, p. 633, *Acide amalique*.

Action de l'alloxantine sur l'urée. — D'après Hlasiwetz, l'urée se combine à l'alloxantine. Le composé formé répond à la formule $C^{16}H^4Az^4O^{14}.4\,C^2H^4Az^2O^2 + 4\,H^2O^2$, et se présente en petits cristaux lamellaires.

D'après Mulder, il n'y a pas de combinaison.

ACIDE ALLITURIQUE.

Éq... $C^{12}H^{6}Az^{4}O^{8}$.
At... $C^{6}H^{6}Az^{4}O^{4}$.

L'acide allituriqne se rattache à l'alloxantine et peut être considéré comme un de ses produits de réduction.

Il se forme quand on chauffe fortement une solution d'alloxantine avec un excès d'acide chlorhydrique (Schliefer).

On opère en tube scellé, et après réaction on sépare au moyen de l'acide azotique l'alloxantine non modifiée.

Propriétés. — Cristaux jaunâtres, solubles dans 15 à 20 parties d'eau bouillante. Les acides sulfurique et azotique le dissolvent sans le décomposer, mais une solution concentrée de potasse le dissout en dégageant de l'ammoniaque.

Baeyer considère ce corps comme résultant de la combinaison de l'acide allanturique et de l'hydantoïne :

$$\underbrace{C^{6}H^{4}Az^{2}O^{6}}_{\text{Acide allanturique.}} + \underbrace{C^{6}H^{4}Az^{2}O^{4}}_{\text{Hydantoïne.}} = \underbrace{C^{12}H^{6}Az^{4}O^{8}}_{\text{Acide alliturique.}} + H^{2}O^{2}.$$

ACIDE PURPURIQUE.

Éq... $C^{16}H^{5}Az^{5}O^{12}$.
At... $C^{8}H^{5}Az^{5}O^{6}$.

L'acide purpurique n'est pas connu à l'état de liberté. Son *sel ammoniacal* constitue la *murexide*.

Ces deux corps se rattachent à la dialuramine et à l'alloxantine. La murexide est aussi obtenue avec l'acide urique, mais son mode de formation permet de la placer et de l'étudier ici, aussi bien que parmi les dérivés uriques.

En effet, quand la dialuramine est oxydée par l'oxyde de mercure ou quand l'alloxantine est chauffée avec de l'ammoniaque, vers 60-70 degrés, il se produit la belle coloration qui a été nommée murexide :

$$\underbrace{C^{16}H^{4}Az^{4}O^{14}}_{\text{Alloxantine.}} + 2AzH^{3} = H^{2}O^{2} + \underbrace{C^{16}H^{8}Az^{6}O^{12}}_{\text{Murexide.}}.$$

La murexide a été découverte par Scheele, étudiée par Prout, Liebig et Wœhler et un certain nombre d'autres chimistes. Elle doit être considérée comme le sel mono-ammonique d'un acide, non isolé en liberté, l'acide purpurique.

L'acide purpurique, quand on le met en liberté, se scinde en alloxane et murexane, qui est peut-être le même corps que la dialuramine :

$$\underbrace{C^{16}H^5Az^5O^{12}}_{\text{Acide purpurique.}} + H^2O^2 = \underbrace{C^8H^2Az^2O^8}_{\text{Alloxane.}} + \underbrace{C^8H^5Az^3O^6}_{\text{Dialuramine.}}$$

L'acide purpurique serait donc un corps comparable à l'alloxantine; la seule différence est que l'acide dialurique ou tartronyluréide de l'alloxantine est remplacé dans l'acide purpurique par la dialuramine (ou uramile, ou uréide amido-malonique).

Formation. — La murexide se forme : 1° par action de l'ammoniaque sur un mélange d'alloxane et d'alloxantine.

Il est préférable de faire agir le carbonate d'ammoniaque ;

2° En chauffant à 100 degrés de l'alloxantine dans un courant de gaz ammoniac :

$$C^{16}H^4Az^4O^{14} + 2\,AzH^3 = C^{16}H^5AzH^3Az^5O^{12} + H^2O^2 \quad \text{ou} \quad C^{16}H^8Az^6O^{12} + H^2O^2;$$

3° En chauffant de l'uramile et de l'oxyde de mercure :

$$2\,C^8H^5Az^3O^6 + O^2 = C^{16}H^4.AzH^4.Az^5O^{12} + H^2O^2;$$

Préparation. — 1° Une solution bouillante de 4 parties d'alloxantine et de 7 parties d'alloxane dans 240 parties d'eau est traitée par 80 parties d'une solution de carbonate d'ammoniaque saturée à froid (Grégory).

2° On chauffe 4 parties d'uramile avec 3 parties d'oxyde de mercure et quantité suffisante d'eau et d'ammoniaque.

3° On sature une solution d'alloxane à 30 degrés Baumé par l'ammoniaque, que l'on a soin d'ajouter peu à peu. On chauffe ensuite la solution jusqu'à ce qu'elle ait pris une coloration rouge pourpre intense. Par le refroidissement, le purpurate d'ammoniaque cristallise avec 1 molécule d'eau.

Propriétés. — L'acide purpurique est inconnu à l'état libre, car, lorsqu'on traite un purpurate par un acide minéral, l'acide purpurique mis en liberté se décompose immédiatement en uramile et alloxane :

$$C^{16}H^5Az^5O^{12} + H^2O^2 = C^8H^5Az^3O^8 + C^8H^2Az^2O^8,$$

mais on obtient des purpurates en partant de la murexide; AzH^4 est alors remplacé par M et les purpurates formés sont du même type que le sel ammoniacal, M étant monovalent. L'acide purpurique paraît donc être un acide monobasique. Cependant on connaît un purpurate diargentique et M. Beilstein a considéré la murexide comme un sel acide, c'est-à-dire comme du purpurate acide d'ammoniaque. On a de plus indiqué un sel de chaux de coloration vert terne dont la formule serait $C^{16}H^3Ca^2Az^5O^{12}$: la formule de ce sel est douteuse. Il a cependant été obtenu à l'état de précipité cristallin.

Examinons maintenant les purpurates.

Purpurates.

Purpurate d'ammoniaque (murexide), $C^{16}H^{4}.AzH^{4}.Az^{5}O^{12} + H^{2}O^{2}$. — On sait déjà comment ce sel se forme.

Il cristallise en petits prismes à 4 pans, d'un beau vert doré, à reflet vert-cantharide. Examinés par transparence, ils sont rouge-grenat. Pulvérisés, ils donnent une poudre rouge.

Ces cristaux perdent $H^{2}O^{2}$ à 100 degrés.

La murexide est insoluble dans l'alcool et dans l'éther, très peu soluble dans l'eau froide qu'elle colore cependant, et plus soluble dans l'eau chaude.

La murexide se dissout dans une solution de nitrate ou d'acétate de plomb en donnant une belle liqueur rouge; avec l'acétate de plomb, au bout d'un certain temps, il se forme un précipité. Le sublimé la précipite en rose pâle.

La potasse caustique en dégage de l'ammoniaque et donne une liqueur bleue qui se décolore quand on la chauffe en formant de la murexane.

L'acide azotique la transforme en alloxane; l'hydrogène sulfuré en murexane, alloxantine et acide dialurique.

Chauffée avec du cyanate de potasse, elle donne du pseudo-urate de potasse.

Les acides chlorhydrique et sulfurique décomposent la murexide, précipitent de la murexane et forment de l'alloxane, de l'alloxantine, de l'urée et de l'ammoniaque (voy. *Murexide*, p. 713).

Purpurate de potasse, $C^{16}H^{4}KAz^{5}O^{12}$. — Cristaux microscopiques brun rouge, solubles à froid dans une lessive de potasse en donnant une coloration bleue. On peut supposer alors la formation de $C^{16}H^{3}K^{2}Az^{5}O^{12}$, sel non isolé.

Purpurate de soude, $C^{16}H^{4}NaAz^{5}O^{12}$. — On obtient ce sel en faisant bouillir de la murexide avec une solution d'azotate de soude. La formule donnée répond au sel séché à 100 degrés.

Sel rouge, très difficilement soluble dans l'eau.

Purpurate de chaux. — Sel vert terne, dont la formule est douteuse.

Purpurate de baryte, $C^{16}H^{4}BaAz^{5}O^{12} + 3HO$. — Sel vert terne, peu soluble dans l'eau. En poudre ce sel est rouge pourpre.

Il perd 8,78 pour 100 d'eau à 100 degrés.

Il se prépare par double décomposition entre la murexide et l'acétate de baryte.

Purpurate de magnésie. — Sel soluble dans l'eau, qu'il colore en pourpre.

Purpurate de plomb. — Il n'a pas été obtenu pur. La murexide, en présence d'acétate de plomb acide, donne une liqueur rouge qui laisse déposer peu à peu des cristaux non homogènes.

Purpurate monoargentique, $C^{16}H^{4}AgAz^{5}O^{12}$. — Il est obtenu en décompo-sant la murexide en solution étendue par l'azotate d'argent, en présence d'un peu d'acide azotique, sous forme d'un précipité pourpre clair. Il donne des cristaux semblables à ceux de la murexide et perd 5,71 pour 100 d'eau à 100 degrés.

Sel diargentique, dit purpurate neutre, $C^{16}H^{3}Ag^{2}Az^{5}O^{12}$. — Il se forme quand on précipite une solution de murexide, saturée à froid, par l'azotate d'argent. C'est un précipité rouge brun.

Sel basique d'argent, $C^{16}H^{3}Ag^{2}Az^{5}O^{12}.2Ag^{2}O^{2}$. — Ce dernier sel résulte de l'action du nitrate d'argent ammoniacal sur la murexide. C'est un précipité rouge brun.

Le *chlorure d'or* et le *chlorure platinique* font passer au jaune une solution aqueuse de murexide, sans y déterminer de précipité.

MUREXIDE.

Nous revenons à l'étude de la murexide, ou purpurate d'ammoniaque, ce sel présentant une certaine importance. La préparation de la murexide est une opération délicate, car on a toujours à redouter la transformation de la murexide en d'autres produits.

Industriellement elle a été préparée d'abord en pâte, puis en poudre, et enfin en cristaux. Le procédé industriel donnant la murexide en cristaux est celui que nous avons indiqué plus haut : Une solution d'alloxane à 30 degrés Baumé est saturée d'ammoniaque ajoutée peu à peu, en attendant chaque fois que le liquide redevienne acide. La saturation est ordinairement complète avec environ 30 pour 100 du volume de la solution d'alloxane. La saturation obtenue, on chauffe : la liqueur rougit et devient pourpre. On arrête alors la chauffe et on laisse refroidir. Par le refroidissement, la murexide se sépare en cristaux.

On obtient encore la murexide cristallisée en versant directement l'acide urique dans l'acide azotique. On traite la solution par une quantité convenable d'ammoniaque et on chauffe à 60 degrés (M. C. Kœchlin).

La murexide possède des propriétés tinctoriales remarquables ; elle donne avec le chlorure mercurique une laque pourpre, et avec les sels de zinc une laque orangée d'une vive couleur. Ces propriétés ont donné à la murexide une certaine vogue dans l'industrie, mais la découverte des matières colorantes dérivées des produits de la houille et leur prix de revient firent bientôt abandonner les composés purpuriques.

Nous citerons rapidement les différents essais faits dans le but d'utiliser ces produits comme agents de teinture. En 1853, MM. Al. Schlumberger et Sacc l'employèrent à teindre la laine (voy. *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, t. XXV, p. 242).

En 1855, MM. Depouilly frères utilisèrent la laque de mercure. Pour teindre la soie, on fait deux solutions de murexide et de sublimé à 5 pour 100, on les mélange à froid, et on acidule avec un peu d'acide azotique; la soie est baignée à froid dans ce mélange jusqu'à coloration suffisante; on aura la couleur en la plongeant dans un second bain de sublimé à 3 pour 100. On lave avec de l'eau contenant du carbonate de soude, puis avec de l'eau pure.

On opère de même pour avoir le ton orangé chaud que donne le purpurate de zinc.

Pour teindre la laine, on la plonge dans un bain de sublimé, puis dans de la murexide ou inversement, puis dans du sublimé chaud additionné d'un peu d'acétate de soude. Une addition de nitrate de plomb favorise la fixation.

M. Lauth (1856) imprime sur coton avec acétate et nitrate de plomb, addition d'ammoniaque, lavage et murexide à froid. Il forme ainsi du purpurate de plomb. On passe au bain de mercure, ce qui donne une plus belle teinte, le sel mercuriel devant être additionné d'acide acétique.

MM. Dollfus, Mieg et Cie, de Mulhouse, dissolvent la murexide dans le nitrate de plomb, font une couleur épaisse, impriment le tissu, le laissent quelque temps suspendu dans une chambre d'oxydation, puis passent à l'ammoniaque liquide et enfin à l'acétate mercurique.

Comme nous l'avons dit, les couleurs d'aniline ont remplacé les purpurates, qui, du reste, se décolorent sous l'influence des réducteurs. Le coquillage nommé *murex* contenait probablement une substance voisine de la murexide ou identique avec elle.

MUREXOÏDE OU TÉTRAMÉTHYLMUREXIDE.

Éq... $C^{24}H^{16}Az^{6}O^{12} = C^{16}H^{4}(C^{2}H^{3})^{4}Az^{5}O^{12}$.
At... $C^{12}H^{16}Az^{6}O^{6} = C^{8}H^{4}(CH^{3})^{4}Az^{5}O^{6}$.

Ce corps se rattache à la murexide et à la caféine par l'acide amalique. Nous ne le décrirons point ici (voy. *Alcaloïdes naturels*, p. 633).

TROISIÈME GENRE : URÉIDES A RADICAUX TRIVALENTS.

TARTRONYL-DIURÉIDE, OU ACIDE PSEUDO-URIQUE.

Éq... $C^{10}H^{6}Az^{4}O^{8}$.

At... $C^{5}H^{6}Az^{4}O^{4} = CO \left\langle \begin{matrix} AzH - CO \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\;\; CH - AzH - CO - AzH^{2} \\ \quad\quad\;\; | \\ AzH - CO. \end{matrix} \right.$

Cet acide, qui présente la plupart des réactions de l'acide urique, en diffère par une molécule d'eau en plus, et en ce qu'il se conduit comme acide monobasique.

La formule de l'acide urique répond à la somme des éléments de la dialuramine et de l'acide cyanique moins une molécule d'eau. La combinaison de ces deux acides, si elle se faisait sans élimination aucune, devait faire espérer la synthèse de l'acide pseudo-urique. Les essais de Liebig et de Wœhler ne donnèrent point le résultat attendu, mais Schlieper et Baeyer réussirent en faisant bouillir la dialuramine ou la murexide avec le cyanate de potasse en solution concentrée :

$$C^8H^5Az^3O^6 + C^2AzHO^2 = C^{10}H^6Az^4O^8.$$

On obtient dans ce cas le pseudo-urate de potasse. Examinons maintenant les différentes conditions de formation de cet acide.

Formation. — On fait réagir le cyanate de potasse sur l'uramile ou dialuramine. On a le sel de potasse :

$$C^8H^5Az^3O^6 + C^2AzKO^2 = C^{10}H^5KAz^4O^8.$$

On chauffe de l'uramile et de l'urée à 180 degrés, et il se forme du pseudo-urate d'ammoniaque (M. Grimaux) :

$$C^8H^5Az^3O^6 + C^2H^4Az^2O^2 = C^{10}H^5.AzH^4.Az^4O^8.$$

Préparation. — Quand on fait la préparation avec le cyanate de potasse, on doit chauffer jusqu'à ce que le mélange ne rougisse plus, alors le pseudo-urate se dépose à l'état cristallin. On fait recristalliser le sel, on le dissout dans la potasse caustique et on le précipite par l'acide chlorhydrique. Il précipite sous forme d'une poudre cristalline composée de petits prismes.

Propriétés. — Petits prismes microscopiques, sans saveur et sans odeur, à peine solubles dans l'eau, assez solubles dans les liqueurs alcalines. Chauffé à 100 degrés, cet acide ne perd pas d'eau. Le brome ou l'acide nitrique le dédoublent en alloxane et en urée; le peroxyde de plomb, à l'ébullition, ne fournit point avec l'acide pseudo-urique de l'allantoïne comme dans le cas de l'acide urique, mais donne de l'acide oxalurique, de l'acide oxalique, du gaz carbonique et de l'urée. Chauffé avec l'acide sulfurique à 100 degrés, il donne du gaz carbonique, de l'ammoniaque et de la xanthinine. L'acide pseudo-urique est monobasique et fournit des sels bien cristallisés.

L'acide pseudo-urique se rapproche de l'acide iso-urique, dont il diffère par 4 molécules d'eau en plus : on n'a pu jusqu'ici transformer l'un dans l'autre.

La formation de l'acide pseudo-urique, formation comparable à celle de l'acide glycoluramique avec le glycocolle et l'acide cyanique, a conduit à lui attribuer la formule atomique de constitution :

$$CO\left\langle\begin{array}{l} AzH - CO \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH - AzH - CO - AzH^2 \\ \qquad\quad | \\ AzH - CO. \end{array}\right.$$

Pseudo-urates.

Ces sels s'obtiennent directement en faisant réagir les cyanates sur la dialur amine; généralement ils sont peu solubles dans l'eau.

Sel ammoniacal, $C^{10}H^5.AzH^4.Az^4O^8 + H^2O^2$. — Lamelles ou aiguilles, perdant leur eau à 100 degrés, l'ammoniaque à 130 degrés, et se colorant en rouge.

Sel de potasse, $C^{10}H^5KAz^4O^8 + H^2O^2$. — Petits cristaux plats, perdant leur eau à 140 degrés, se décomposant à 180 degrés en devenant rouges. Ce sel est facilement soluble dans les solutions de potasse et est précipité de ces solutions par l'acide carbonique ou l'acide acétique.

Sel de soude, $C^{10}H^5NaAz^4O^8 + 2H^2O^2$. — Il cristallise en prismes groupés en masses. Il est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante et bien plus soluble dans une solution de soude. Le gaz carbonique et l'acide acétique le précipitent de cette dernière solution.

Sel de baryum, $C^{10}H^5BaAz^4O^8 + 5HO$. — Aiguilles longues et groupées en sphères. Il est encore moins soluble dans l'eau que les sels alcalins.

Sel d'argent. — Le sel d'argent est blanc, mais il s'altère rapidement et noircit.

CINQUIÈME FAMILLE : URÉIDES DÉRIVÉS DES ACIDES ALDÉHYDIQUES OU ACÉTONIQUES MONOBASIQUES

Les uréides de cette famille sont les uréides dérivant des acides glyoxylique et pyruvique.

M. Grimaux, qui a spécialement étudié ces uréides, les range comme il suit :

Uréides glyoxyliques...	1. Mono-uréide glyoxylique.........	$C^6H^4Az^2O^6$.
	2. Diuréide glyoxylique ou allantoïne.	$C^8H^6Az^4O^6$.
	3. Triuréide diglyoxylique..........	$C^{14}H^{10}Az^6O^{12}$.
Uréides pyruviques....	1. Mono-uréide pyruvique..........	$C^8H^4Az^2O^4$.
	2. Diuréide pyruvique ou pyvurile...	$C^{10}H^8Az^4O^6$.
	3. Triuréide dipyruvique...........	$C^{18}H^{12}Az^6O^{10}$.
	4. Uréides pyruviques plus complexes.	

Le rapprochement fait entre ces uréides est légitime, bien qu'il y ait entre eux des différences importantes. On peut, en effet, admettre dans les uréides

glyoxyliques 1 et 3, 1 radical bivalent, dans l'uréide 2, 1 radical trivalent, et dans les uréides pyruviques 1, 2 et 3, 1 seul et même radical trivalent.

Formation. — Les mono-uréides se forment en décomposant les diuréides par l'acide chlorhydrique :

$$\underbrace{C^8H^6Az^4O^6}_{\text{Allantoïne.}} + H^2O^2 = C^2H^4Az^2O^2 + \underbrace{C^6H^4Az^2O^6}_{\text{Mono-uréide glyoxylique.}}.$$

Les diuréides se forment en chauffant à 100 degrés l'urée et l'acide :

$$C^4H^2O^6 + 2\,C^2H^4Az^2O^2 = 2\,H^2O^2 + \underbrace{C^8H^6Az^4O^6}_{\text{Diuréide glyoxylique ou allantoïne.}}.$$

Schiff explique comme il suit la réaction facile des acides aldéhydiques sur l'urée : de même que pour les aldéhydes 1 atome d'oxygène du groupement CHO enlève 2 atomes d'hydrogène à 2 molécules d'urée pour former de l'eau, et que le groupement hydrocarboné CH unit les deux restes d'urée; de même avec les acides aldéhydiques ou acétoniques on a une réaction analogue, mais une réaction qui se fasse en deux temps. Dans la première phase, il se forme un acide uramique; puis il perd une molécule d'eau de manière à produire un uréide. Il considère ces uréides comme des composés à chaîne fermés, et donne à l'allantoïne la formule de constitution suivante :

$$\begin{array}{l} CH \left\langle \begin{array}{l} AzH - CO - AzH^2 \\ AzH \diagdown \end{array} \right. \\ | \qquad\qquad\qquad\quad > CO. \\ CO - AzH \diagup \end{array}$$

Passons à l'examen de ces uréides.

PREMIER GENRE : MONO-URÉIDES

GLYOXYLURÉIDE.

Éq... $C^6H^4Az^2O^6$.

At... $C^3H^4Az^2O^3 = CO \left\langle \begin{array}{l} AzH - CH(OH) \\ \qquad\quad\;\, | \\ AzH - CO. \end{array} \right.$

Historique. — Pelouze, en traitant l'allantoïne à 100 degrés par l'acide azotique dilué, la dédoubla en urée et en un corps qu'il nomma *acide allanturique.* Schliefer décrivit sous le nom d'*acide lantanurique* une substance analogue, produit accessoire de la préparation de l'allantoïne. Gerhardt identifia les deux produits, leur assigna la formule du glyoxyluréide.

Cette formule fut adoptée par Baeyer. Le dédoublement de l'allantoïne par les acides est donc représenté par :

$$C^8H^6Az^4O^6 + H^2O^2 = C^2H^4Az^2O^2 + C^6H^4Az^2O^6.$$

Mulder proposa des formules différentes, mais le véritable glyoxyluréide a été obtenu à l'état de pureté par Strecker et Medicus en décomposant l'acide uroxanique par l'eau bouillante ou l'acide oxonique par les acides.

Formation. — 1° On décompose l'acide oxonique par les acides :

$$\underbrace{C^8H^5Az^3O^8}_{\text{Acide oxonique.}} + H^2O^2 = \underbrace{C^6H^4Az^2O^6}_{\text{Glyoxyluréide.}} + C^2O^4 + AzH^3.$$

2° On décompose l'acide uroxanique par l'eau bouillante :

$$\underbrace{C^{10}H^8Az^4O^{12}}_{\text{Acide uroxanique.}} = \underbrace{C^6H^4Az^2O^6}_{\text{Glyoxyluréide.}} + C^2H^4Az^2O^2 + C^2O^4.$$

Préparation. — On fait réagir sur une solution d'oxonate de potasse de l'acide acétique ; le sel de potasse du glyoxyluréide se sépare cristallisé. De ce sel on sépare l'uréide.

Propriétés. — Le glyoxyluréide cristallise en aiguilles volumineuses, réunies en faisceaux, moyennement solubles dans l'eau froide et très solubles dans l'eau bouillante. Avec la potasse, cet uréide fournit du gaz carbonique et de l'ammoniaque dans le rapport de 1 molécule de gaz carbonique à 2 molécules de gaz ammoniac, mais on ne trouve pas d'acide glyoxylique. Cet acide, qui doit être le produit normal de la réaction, est remplacé par un mélange d'acide oxalique et d'acide acétique. Cette décomposition est différente de celle qu'éprouve l'acide glyoxylique libre ; il est, en effet, dans ce dernier cas, transformé par les alcalis en oxalate et glycolate.

Le glyoxyluréide se conduit comme un acide monobasique. La formule générale de ses sels est $C^6H^3MAz^2O^6$.

Le *sel de potasse*, $C^6H^3KAz^2O^6$, est une poudre cristalline très difficilement soluble dans l'eau.

Le *sel d'argent*, $C^6H^3AgAz^2O^6$, est pulvérulent.

Au glyoxyluréide se rattachent l'*acide allituriq*ue et l'*oxalantine.*

ACIDE ALLITURIQUE.

Éq... $C^{12}H^6Az^4O^8$.
At... $C^6H^6Az^4O^4$.

L'acide alliturique a été étudié à la suite de l'alloxantine. Voy. p. 710.

Il renferme les éléments du glyoxyluréide et du glycolyluréide, moins 1 molécule d'eau, ce qui doit le faire considérer comme un dérivé du glyoxyluréide :

$$\underbrace{C^{12}H^{6}Az^{4}O^{8}}_{\text{Acide alliturique.}} = \underbrace{C^{6}H^{4}Az^{2}O^{6}}_{\text{Glyoxyluréide.}} + \underbrace{C^{6}H^{4}Az^{2}O^{4}}_{\text{Glycolyluréide.}} - H^{2}O^{2}.$$

Il convient cependant de considérer ces formules de constitution avec une certaine réserve.

OXALANTINE.

Éq... $C^{12}H^{6}Az^{4}O^{12}$.
At... $C^{6}H^{6}Az^{4}O^{6}$.

L'oxalantine est le produit de réduction de l'oxalyluréide; elle semble être identique avec l'acide leucoturique de Schieper, obtenu par l'ébullition de la solution aqueuse d'acide alloxanique.

L'oxalantine peut être rattachée au glyoxyluréide par la formule suivante :

$$C^{12}H^{4}Az^{4}O^{10} = C^{6}H^{4}Az^{3}O^{3} + C^{6}H^{2}Az^{2}O^{6} - H^{2}O^{2}.$$

Mais on écrit l'oxalantine, $C^{12}H^{4}Az^{4}O^{10} + H^{2}O^{2}$, et même, comme nous l'avons fait, $C^{12}H^{6}Az^{4}O^{12}$.

Ce qui semble devoir faire préférer cette dernière formule, c'est qu'on ne peut enlever $H^{2}O^{2}$ à l'oxalantine sans l'altérer profondément.

Avec la formule $C^{12}H^{4}Az^{4}O^{10}$, l'oxalantine apparaît comme étant à l'acide parabanique (oxalyluréide) ce que l'alloxantine est à l'alloxane :

$$\underbrace{2\,(C^{6}H^{2}Az^{2}O^{6})}_{\text{Acide parabanique.}} + H^{2} = \underbrace{C^{12}H^{4}Az^{4}O^{10}}_{\text{Oxalantine.}} + H^{2}O^{2}.$$

$$\underbrace{2\,(C^{8}H^{2}Az^{2}O^{8})}_{\text{Alloxane.}} + H^{2} = \underbrace{C^{16}H^{4}Az^{4}O^{14}}_{\text{Alloxantine.}} + H^{2}O^{2}.$$

Préparation. — On traite à froid de l'acide parabanique par du zinc et de l'acide sulfurique. Il se forme une poudre blanche, cristalline, qui est une combinaison d'oxalantine et d'oxyde de zinc.

Cette poudre est séparée, délayée dans l'eau, et traitée par l'hydrogène sulfuré, qui en sépare le zinc. On filtre, et par concentration on obtient l'oxalantine en croûtes cristallines (Limpricht).

L'oxalantine se forme, mais en petite quantité, par une longue ébullition dans une solution d'acide alloxanique.

Propriétés. — L'oxalantine cristallise en petits prismes durs, difficilement solubles dans l'eau, et presque complètement insolubles dans l'alcool. Elle possède une réaction faiblement acide.

Les alcalis la dissolvent mais en la décomposant; à froid, la décomposition commence déjà; à chaud, elle se produit rapidement, en donnant de l'ammoniaque et de l'acide oxalurique. Elle résiste bien à l'action de l'acide azotique, même chaud.

L'oxalantine réduit à chaud la solution d'argent ammoniacale.

MONO-URÉIDE PYRUVIQUE.

Éq... $C^8H^4Az^2O^4$.

At... $C^4H^4Az^2O^2 = CO \langle {Az:C.CH^3 \atop AzH.CO} $

Lorsqu'on traite le pyvurile $C^{10}H^8Az^4O^6$ à chaud par l'acide azotique, on le transforme en un corps de formule $C^8H^3.AzO^4.Az^2O^4$. Cette réaction a fait supposer à M. Grimaux la possibilité, au moyen d'un autre agent de réaction, de transformer $C^{10}H^8Az^4O^6$ en $C^8H.H^3.Az^2O^4$ ou $C^8H^4Az^2O^4$. Cette transformation s'obtient au moyen de l'acide chlorhydrique concentré et bouillant (M. Grimaux) :

$$C^{10}H^8Az^4O^6 = C^8H^4Az^2O^4 + C^2H^4Az^2O^2.$$

Préparation. — On fait bouillir le pyvurile avec de l'acide chlorhydrique concentré; on évapore au bain-marie le produit de la réaction jusqu'à obtention d'un résidu gommeux et on ajoute de l'alcool. On attend vingt-quatre heures; on recueille alors une masse cristalline insoluble dans l'alcool qui retient de l'urée en dissolution. On lave les cristaux à l'alcool et on les fait cristalliser une ou deux fois dans l'eau bouillante.

Le mono-uréide pyruvique se sépare de la solution aqueuse sous forme d'une poudre blanche, très légère, confusément cristallisée.

Propriétés. — Poudre blanche, cristalline, assez soluble dans l'eau chaude, insoluble dans l'alcool, transformée par l'acide nitrique en un dérivé nitré $C^8H^3(AzO^4)Az^2O^4$.

MONO-URÉIDE PYRUVIQUE NITRÉ.

Éq... $C^8H^3.AzO^4.Az^2O^4$.

At... $C^4H^3(AzO^2)Az^2O^2 = CO \langle {Az = C.CH^2(AzO^2) \atop AzH.CO} $

Par action de l'acide azotique bouillant, on transforme $C^8H^4Az^2O^4$ en $C^8H^3.AzO^4.Az^2O^4$. Le même produit s'obtient par action de l'acide azotique sur le pyvurile; à une douce chaleur, on a de l'azotate d'urée, et l'uréide nitré reste en dissolution.

Préparation. — Pour obtenir rapidement ce dérivé nitré, le plus simple est de faire bouillir le pyvurile avec quatre à cinq fois son poids d'acide azotique et de chauffer jusqu'à consistance pâteuse. L urée est alors détruite et l'azotate d'ammoniaque qui en résulte est enlevé par un lavage du résidu avec deux à trois fois son poids d'eau froide.

On purifie l'uréide nitré, qui reste indissous dans ces conditions, en le faisant cristalliser une ou deux fois dans 25 parties d'eau bouillante.

Propriétés. — La formule de ce corps est établie par ses dédoublements. Il est en belles lamelles brillantes, jaune pâle, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans environ 25 parties d'eau bouillante et douées d'une saveur sucrée.

Chauffé à 160 degrés, il se transforme en une poudre amorphe qui, dissoute dans l'eau, régénère le corps primitif, en même temps qu'une petite quantité se détruit. Au-dessus de 200 degrés, ce corps fond en dégageant des vapeurs nitreuses et en se détruisant.

Les alcalis le dissolvent; la liqueur est jaune et cette coloration disparaît par addition d'acide.

A l'ébullition la potasse le décompose rapidement, et la liqueur, sursaturée par l'acide acétique, précipite les sels de chaux.

Chauffé avec de l'eau bromée, il donne de la bromopicrine et de l'acide parabanique :

$$C^8H^3Az^3O^8 + 6\,Br + H^2O^2 = C^2Br^3(AzO^4) + C^6H^2Az^2O^6 + 3\,HBr.$$

Cet acide déplace à l'ébullition, l'acide carbonique des sels de chaux et de baryte, en donnant des sels jaunes. Il précipite les sels de plomb et d'argent : les précipités sont des gelées volumineuses qu'il est impossible de bien laver; aussi les résultats des analyses de ces sels ont-ils été peu concordants. La formule du sel d'argent est $C^8HAg^2(AzO^4)Az^2O^8$.

Synthèse de l'acide parabanique.

L'eau bromée, aidée de la chaleur, donne, avec le mono-uréide pyruvique nitré, de la bromopicrine et de l'acide parabanique. M. Grimaux a comparé la bromopicrine obtenue dans ces conditions avec la bromopicrine préparée par distillation au moyen de l'acide picrique, du brome et du lait de chaux.

Mais la solution aqueuse, dont on a retiré par distillation la bromopicrine, étant concentrée à cristallisation et les cristaux étant purifiés, on constate qu'ils présentent tous les caractères de l'acide parabanique (oxalyluréide); dissous dans l'ammoniaque, à chaud, ils se convertissent en un corps présentant, au microscope, le même aspect que l'oxalurate d'ammoniaque. Ils donnent tous les caractères de l'acide parabanique dont ils présentent la formule.

M. Grimaux fait remarquer que le mono-uréide pyruvique et son dérivé nitré présentent, avec l'acide pyruvique, les mêmes relations que le malonyluréide et l'acide diliturique avec l'acide malonique. La formation de bromopicrine offre

une analogie de plus entre le dérivé nitré et l'acide dilitnrique, car Baeyer a constaté que l'acide diliturique, traité par le chlorure de chaux, fournit de la chloropicrine.

DEUXIÈME GENRE. — DIURÉIDES

GLYOXYLDIURÉIDE.

Éq... $C^8H^6Az^4O^6$.
At... $C^4H^6Az^4O^3$.

Syn. — *Allantoïne.*

Origine. — L'allantoïne a été découverte, en 1799, par Buniva et Vauquelin dans le liquide de l'amnios de la vache; Lassaigne l'a rencontrée plus tard dans le liquide de l'allantoïde. Mais, d'après lui, le liquide amniotique n'en renferme pas, ce qui fait admettre que Buniva et Vauquelin ont opéré non sur du liquide amniotique, mais sur un mélange de liquide amniotique et de liquide de l'allantoïde. Wœhler l'a retrouvée dans l'urine des jeunes veaux; cette urine en contient tant que ces animaux ne prennent point de nourriture végétale.

Elle existe aussi dans l'urine de chiens nourris de viande et de graisse (Salkowski); l'acide urique introduit dans l'organisme s'oxyde et passe en partie dans les urines à l'état d'allantoïne, fait intéressant au point de vue chimique et physiologique. Cette oxydation peut du reste être obtenue, en dehors de l'organisme, par le peroxyde de plomb, le ferricyanure de potassium, l'ozone, etc. (Liebig et Wœhler).

Le permanganate de potasse est le meilleur agent d'oxydation.

Grimaux donne à l'allantoïne la formule de constitution suivante :

$$\text{At...}\ C^4H^6Az^4O^3 = CO\begin{cases}AzH - CH.AzH.COAzH^2 \\ \qquad\quad\ \ | \\ AzH - CO,\end{cases}$$

tandis que Schorlemmer la représente par :

$$CO\begin{cases}AzH - C = AzCO.AzH^2 \\ \qquad\quad\ / \\ AzH.CH(OH).\end{cases}$$

Formation. — 1° On oxyde l'acide urique en présence d'eau par le peroxyde de plomb, par le peroxyde de manganèse, l'ozone ou le permanganate de potasse :

$$C^{10}H^4Az^4O^6 + O^2 + H^2O^2 = C^8H^6Az^4O^6 + C^2O^4.$$

2° On l'obtient aussi par action de l'acide nitreux sur l'acide dialurique :

$$2\,C^8H^4Az^2O^8 + 2\,AzO^3 = C^8H^6Az^4O^6 + 4\,C^2O^4 + 2\,AzO^2 + 2\,Az + H^2O^2.$$

3° On chauffe pendant dix heures, à 100 degrés, 1 partie d'acide glyoxylique et 2 parties d'urée (Grimaux) :

$$C^4H^2O^6 + 2\,C^2H^4Az^2O^2 = C^8H^6Az^4O^6 + 2\,H^2O^2.$$

Le procédé de Claus, action du permanganate de potasse, semble devoir être conseillé comme mode de préparation.

Préparation. — 1° On dissout, à chaud, dans l'eau, 161 parties d'acide urique et, pendant le refroidissement, on ajoute 100 parties de permanganate de potasse; on filtre la liqueur aussitôt qu'elle s'est décolorée et on acidule à l'acide acétique le liquide préalablement filtré (Claus);

2° Ou encore une solution alcaline moyennement concentrée d'acide urique (3 molécules) est refroidie et additionnée peu à peu d'une solution saturée de permanganate de potasse (1 molécule). Lorsque le mélange est effectué, on sépare, par filtration, le bioxyde de manganèse précipité et l'on sature la liqueur avec l'acide acétique : le lendemain, l'allantoïne est déposée en cristaux. La réaction s'accomplit conformément à l'équation :

$$C^{10}H^4Az^4O^6 + H^2O^2 + O^2 = C^2O^4 + C^8H^6Az^4O^6.$$

Propriétés. — L'allantoïne cristallise en prismes clinorhombiques incolores, solubles dans 132 parties d'eau à 22 degrés, dans 131 p. 5 à 21°,8 (M. Grimaux). Sa réaction est neutre; elle fournit des dérivés métalliques de la formule générale $C^8H^5MAz^4O^6$. A froid, les alcalis fixent à la longue 1 molécule d'eau sur l'allantoïne et la transforment en sels alcalins de l'*acide allantoïque*.

A chaud, les alcalis ou les acides étendus transforment l'allantoïne en urée, en glyoxyluréide (Pelouze) ou en diglyoxyltriuréide (Mulder). Les produits ultimes de la réaction sont de l'ammoniaque, des acides carbonique, oxalique et acétique (Claus) :

$$3\,C^8H^6Az^4O^6 + 13\,H^2O^2 = 12\,AzH^3 + 6\,C^2O^4 + C^4H^4O^4 + C^4H^2O^8.$$

L'action des hydrogénants, soit par exemple l'action de l'acide iodhydrique, donne du glycolyluréide, et dans le cas de l'amalgame de sodium, le composé nommé *glycolurile*, $C^8H^6Az^4O^4$. Nous examinerons plus loin le glycolurile et ses rapports avec les autres uréides. L'allantoïne est transformée par l'acide azotique en *acide allanique*, $C^8H^5Az^5O^{10}+H^2O^2$ (Mulder); cet acide est monobasique. On a un autre acide, acide bibasique, l'acide *allantoxanique*, $C^8H^3Az^3O^8$, par action du ferricyanure de potassium ou du permanganate de potasse (Embden).

Quand on introduit l'allantoïne dans l'organisme, on ne la retrouve poin dans les urines.

Recherche de l'allantoïne dans les liquides de l'organisme. — Elle n'y existe qu'en très petite quantité. Pour l'obtenir, on sépare l'albumine, on

évapore à 1/10 et on abandonne plusieurs jours. Si l'allantoïne est en quantité sensible, elle cristallise : ce n'est pas le cas ordinaire. On ajoute au résidu de l'eau, puis de l'eau de baryte en léger excès, on filtre; dans le liquide filtré, on précipite l'allantoïne et l'urée par le chlorure mercurique et la potasse. Le précipité séparé et lavé est mis en suspension dans l'eau et décomposé par HS. On sépare par cristallisation l'allantoïne et l'urée restées en solution.

Combinaisons de l'allantoïde avec les acides et avec les bases.

On connaît une combinaison avec l'acide azotique, $C^8H^6Az^4O^6.AzHO^6$, qui se forme en versant de l'acide azotique ordinaire sur l'allantoïne et en laissant en contact dans un exsiccateur en présence de chaux (Mulder) :

$$C^8H^6Az^4O^6.AzHO^6 = C^8H^7Az^5O^{12} \text{ ou } C^8H^5Az^5O^{10} + H^2O^2,$$

ou la même formule que l'acide allanique de Mulder.

Ce corps est amorphe, et est décomposé par l'alcool ou par l'eau en abandonnant de l'allantoïne.

Combinaisons avec les bases. — 1° $C^8H^5KAz^4O^6$. — On dissout l'allantoïne dans une solution de potasse, on ajoute de l'alcool et on évapore à l'exsiccateur en présence de chaux (Mulder). Masse cristalline brillante, très soluble dans l'eau, alcaline, décomposée par l'acide acétique avec précipitation d'allantoïne.

2° Limpricht a obtenu un sel de zinc, $C^8H^6Az^4O^6.Zn^2O^2$, et un sel de cadmium, $2\,C^8H^6Az^4O^6.Cd^2O^2$.

3° Avec l'oxyde de mercure, on a un précipité $6\,C^8H^6Az^4O^5.10\,HgO$, amorphe, insoluble dans l'eau. Ce précipité s'obtient en chauffant de l'eau, de l'allantoïne et de l'oxyde mercurique et en laissant refroidir. On connaît encore deux autres combinaisons analogues.

4° Le sublimé ne la précipite pas, tandis que l'azotate mercurique donne un précipité amorphe, $4\,C^8H^6Az^4O^6.10\,HgO$, de même formule que celui obtenu avec l'oxyde (Limpricht).

5° 4 équivalents d'allantoïne se combinent à 6 équivalents d'oxyde de plomb, 6 équivalents d'allantoïne se combinent à 2 équivalents d'oxyde de cuivre, en donnant des cristaux verdâtres.

6° Le *sel d'argent* $C^8H^5AgAz^4O^6$ est une poudre amorphe qui précipite par action d'une solution d'allantoïne sur l'azotate d'argent ammoniacal.

Dérivés de l'allantoïne.

MÉTHYLALLANTOÏNE.

Éq... $C^{10}H^8Az^4O^6$.
At... $C^5H^8Az^4O^3 = C^4H^5.CH^3.Az^4O^3$.

La méthylallantoïne s'obtient en oxydant à froid l'acide méthylurique par le permanganate de potasse (Hill). On applique le même procédé de préparation que pour obtenir l'allantoïne.

La méthylallantoïne cristallise en prismes monocliniques, fusibles, en se décomposant, à 225 degrés. Corps peu soluble dans l'alcool et dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'éther. L'acide iodhydrique, à chaud, le transforme en urée et en méthylhydantoïne.

Un métal peut remplacer dans la formule de ce corps un équivalent d'hydrogène.

Le *sel d'argent* $C^{10}H^7AgAz^4O^6$ est en petits prismes peu solubles dans l'eau froide, et assez solubles dans l'eau bouillante.

ACIDE ALLANTOÏQUE.

Éq... $C^8H^8Az^4O^8$.
At... $C^4H^8Az^4O^4 = CO \begin{cases} AzH^2 \\ AzH.CH(CO^2H)AzH.CO.AzH^2. \end{cases}$

Cet acide se forme en laissant en contact deux ou trois jours une solution d'allantoïne et une solution de potasse (Schlieper). On décompose le sel de potasse formé avec de l'acide sulfurique étendu (Ponomarew). Poudre cristallisable peu soluble dans l'eau froide. L'eau chaude la décompose en urée et acide allanturique :

$$C^8H^8Az^4O^8 = C^2H^4Az^2O^2 + C^6H^4Az^2O^6.$$

GLYCOLURILE.

Éq... $C^8H^6Az^4O^4$.
At... $C^4H^6Az^4O^2 = CO \begin{cases} AzH - C{:}Az.CO.AzH^2 \\ AzH - CH^2. \ (?). \end{cases}$

Formation. — On fait réagir l'amalgame de sodium sur l'allantoïne :

$$C^8H^6Az^4O^6 + H^2 = H^2O^2 + C^8H^6Az^4O^4.$$

Préparation. — On le prépare en mettant en solution 1 partie d'allantoïne dans 30 parties d'eau bouillante, et en y ajoutant peu à peu 1 pour 100

d'amalgame de sodium. On acidifie ensuite légèrement la solution par l'acide sulfurique.

Par évaporation lente, il cristallise en petits octaèdres ou en aiguilles.

Propriétés. — Ce composé est moins soluble dans l'eau que l'allantoïne; c'est un corps indifférent, mais cependant plus soluble dans l'ammoniaque chaude que dans l'eau chaude.

L'acide iodhydrique ne l'attaque pas; les acides chlorhydrique et sulfurique le dissolvent sans le décomposer.

Les alcalis, à l'ébullition, le décomposent en ammoniaque, gaz carbonique et acide hydantoïque.

L'azotate d'argent ammoniacal donne $C^8H^4Ag^2Az^4O^4$, en flocons jaunâtres.

ACIDE ALLANIQUE.

Éq... $C^8H^5Az^5O^{10} + H^2O^2$.
At... $C^4H^5Az^5O^5 + H^2O$.

Ce corps présente la même composition centésimale que l'azotate d'allantoïne.

Formation et préparation. — On fait réagir sur de l'allantoïne finement pulvérisée, la réaction étant conduite avec lenteur et en refroidissant, de l'acide azotique de densité 1,35, chargé de vapeurs nitreuses. On abandonne au frais la solution jusqu'à séparation de cristaux, que l'on fait recristalliser dans un peu d'eau tiède.

Propriétés. — Corps en cristaux allongés, peu solubles dans l'eau froide, décomposables sans fondre à 210-220 degrés, et présentant une réaction acide.

La formule générale des sels est $C^8H^4MAz^5O^{10}$.

Le *sel ammoniacal* cristallise en prismes.

Le *plomb donne plusieurs sels :*

1° $C^8H^4PbAz^5O^{10} + H^2O^2$;

2° $C^8H^4PbAz^5O^{10}.PbO + HO$, par précipitation avec le sous-acétate de plomb;

3° $(C^8H^4Az^5O^{10})^2 2Pb^2.5Pb^2O^2.5H^2O^2$ qui s'obtient avec un excès de sous-acétate de plomb.

Le *sel d'argent* est un précipité amorphe renfermant 1 molécule d'eau, soluble dans l'eau chaude qui, par refroidissement, l'abandonne cristallisé.

ACIDE ALLANTOXANIQUE.

Éq... $C^8H^3Az^3O^8$.

At... $C^4H^3Az^3O^4 = CO\begin{cases} AzH - CO \\ | \\ AzH - C = Az - CO^2H \end{cases}$ (?).

Cet acide se forme par action du permanganate de potasse alcalin ou du ferricyanure de potassium sur l'allantoïne.

Préparation. — On dissout 2 parties d'allantoïne dans 20 parties de solution de potasse à 1,1, et l'on ajoute peu à peu, en ayant soin de refroidir, 14 parties d'une solution de potasse à 1,1 contenant 2 p. 5 de permanganate de potasse. Après filtration, on neutralise à l'acide acétique et l'allantoxanate de potasse précipite (Ponomarew):

$$C^8H^6Az^4O^6 + O^2 = C^8H^3Az^3O^8 + AzH^3.$$

Propriétés. — L'acide n'existe pas à l'état libre : il se décompose en allantoxaïdine et gaz carbonique.

L'ébullition le décompose, à l'état de sel de potasse, en gaz carbonique, acide formique et biuret par fixation de 2 molécules d'eau.

L'amalgame de sodium le transforme en acide hydroxonique, $C^{16}H^{10}Az^6O^{14}$.

Il se conduit comme un acide bibasique. Les sels neutres, à l'exception du sel de plomb, sont transformés par l'acide acétique en sels acides.

Les sels ont été étudiés par Ponomarew.

Allantoxanates.

Sel ammoniacal acide, $C^8H^2.AzH^4.Az^3O^8$. — Sel peu soluble dans l'eau froide.

Sel ammoniacal neutre, $C^8H(AzH^4)^2Az^3O^8$. — Cristaux plus solubles dans l'eau que le sel acide.

Sel acide de potasse, $C^8H^2KAz^3O^8$. — Aiguilles brillantes, solubles dans 160 parties d'eau froide.

Sel neutre de potasse, $C^8HK^2Az^3O^8 + H^2O^2$. — Aiguilles fines et soyeuses, facilement solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool.

Sel acide de baryte, $C^8H^2BaAz^3O^8 + 3H^2O^2$. — Cristaux presque insolubles dans l'eau froide.

Sel neutre de baryte, $C^8HBa^2Az^3O^8 + 2H^2O^2$. — Sel formé par action du chlorure de baryum sur le sel neutre de potasse.

Sel acide de plomb. — Aiguilles renfermant 1 équivalent 1/2 d'eau, ou 1 molécule 1/2 d'eau pour la formule atomique.

Sel acide d'argent. — Précipité cristallin, insoluble dans l'eau.

Sel neutre d'argent. — Précipité gélatineux qui, traité par l'éther éthyliodhydrique, donne l'éther $C^8H^2.C^4H^5.Az^3O^8$, corps solide ayant l'aspect du miel.

ALLANTOXAÏDINE.

Éq... $C^6H^3Az^3O^4 + H^2O^2$.

At... $C^3H^3Az^3O^2 + H^2O = CO\begin{cases} AzH - CO \\ AzH - C{:}AzH \end{cases} + H^2O$.

Origine. — Ce corps est le produit de décomposition de l'acide allantoxanique quand on le met en liberté.

Préparation. — Le meilleur procédé consiste à traiter l'allantoxanate de plomb par l'hydrogène sulfuré. On évapore ensuite au bain-marie la liqueur filtrée.

Propriétés. — Cristaux plats ou prismes brillants, solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'alcool et insolubles dans l'éther, non fusibles. La chaleur les décompose en ammoniaque, acide cyanhydrique et acide cyanique.

Les carbonates alcalins transforment ce corps en acide formique et en biuret.

L'allantoxaïdine se conduit comme un acide monobasique. Le sel de potasse est cristallisable; le sel d'argent est amorphe.

ACIDE HYDROXONIQUE.

Éq... $C^{16}H^{10}Az^6O^{14}$.
At... $C^8H^{10}Az^6O^7$.

Préparation. — Cet acide résulte de l'action de l'amalgame de sodium sur une solution aqueuse d'allantoxanate acide de potasse (Ponomarew):

$$2C^8H^2KAz^3O^8 + 3H^2 = \underbrace{C^{16}H^8K^2Az^6O^{14}}_{\text{Hydroxanate de potasse.}} + H^2O^2.$$

On sépare l'acide en faisant bouillir le sel de potasse formé avec de l'acide chlorhydrique concentré.

Propriétés. — Poudre cristalline lourde, soluble dans l'eau chaude; elle est décomposée, en tube scellé à 150 degrés, par l'acide chlorhydrique en gaz carbonique, gaz ammoniac et un peu d'oxyde de carbone. L'eau bromée la décompose à la longue; entre autres produits il se forme du biuret.

Les propriétés acides de ce corps sont très marquées; c'est un acide bibasique, dont les sels cristallisent bien.

Le *sel neutre de potasse* est soluble dans 64 à 65 parties d'eau à la température ordinaire.

Les *sels neutres* renferment, celui de *magnésie* $4H^2O^2$, celui de *baryte* $2H^2O^2$, celui de *plomb* $1\ 1/2\ H^2O^2$, et celui d'*argent* $3H^2O^2$.

DIURÉIDE PYRUVIQUE.

Éq... $C^{10}H^8Az^4O^6$.

At... $C^5H^8Az^4O^3 = CO\begin{cases} AzH - C - CH^3 - AzH.CO.AzH^2 \\ AzH - CO\ (?). \end{cases}$

Syn. — *Pyvurile* ou *Pyruvile*.

Quand à 1 partie d'acide pyruvique, acide acétonique, bouillant de 160 à 170 degrés, on ajoute 2 parties d'urée en poudre fine et qu'on maintient le tout à 100 degrés pendant une heure ou deux, on obtient uniquement le diuréide pyruvique.

Préparation. — On a recours à la réaction de formation qu'on vient d'indiquer. Dans cette opération, la masse devient bientôt liquide en dégageant du gaz carbonique; puis elle se trouble, s'épaissit et se remplit d'une matière solide. Quand la réaction est terminée, on reprend le tout par un excès d'alcool bouillant et l'on filtre. Le produit, insoluble, suffisamment comprimé, se présente sous la forme de petites lames blanches, brillantes, que l'on purifie par une ou deux cristallisations dans 10 fois leur poids d'eau bouillante (M. Grimaux). La solution alcoolique renferme l'excès d'urée et du pyruvate d'ammoniaque :

$$2\,C^6H^4O^6 + C^2H^4Az^2O^2 + H^2O^2 = 2\,C^6H^3.AzH^4.O^6 + C^2O^4.$$

La formation du pyruvile est expliquée par la formule suivante :

$$C^6H^4O^6 + 2\,C^2H^4Az^2O^2 = C^{10}H^8Az^4O^6 + 2\,H^2O^2.$$

Propriétés. — Le pyvurile est en cristaux blancs, brillants, de forme rhombique, insolubles dans l'alcool et dans l'éther, peu solubles dans l'eau froide, et solubles dans 10 parties d'eau bouillante. Chauffés à 145 degrés, ils ne changent pas de poids. Chauffés à 155-160 degrés pendant plusieurs jours, ils perdent 25 pour 100 de leur poids et donnent deux corps amorphes. L'un, soluble, est jaune brun. L'autre est un uréide condensé, $C^{32}H^{16}Az^8O^{16}$, le tétra-uréide-tétrapyruvique.

Le pyvurile bouilli avec de l'eau de baryte donne de l'urée, ou ses produits de décomposition, de l'oxalate et un sel de baryte soluble, probablement de l'uvitate, car l'acide pyruvique par ébullition avec la baryte donne du carbonate, de l'oxalate, de l'urate et de l'uvitate (Finck, Boettinger).

Sa solution, additionnée de potasse, puis d'azotate d'argent, donne un précipité blanc. Elle précipite également le nitrate mercurique.

Par ébullition avec l'acide chlorhydrique étendu, il se décompose ; par évaporation à siccité, lavage à l'alcool et traitement par l'eau, on a de fines aiguilles de triuréide dipyruvique :

$$2\,C^{10}H^8Az^4O^6 = C^2H^4Az^2O^2 + \underbrace{C^{18}H^{12}Az^6O^{10}}_{\text{Triuréide dipyruvique}}.$$

L'acide chlorhydrique concentré donne le mono-uréide pyruvique :

$$C^{10}H^8Az^4O^6 = C^2H^4Az^2O^2 + \underbrace{C^8H^4Az^2O^4}_{\text{Mono-uréide pyruvique}}.$$

L'acide azotique le dissout à une douce chaleur en donnant de l'azotate d'urée et du mono-uréide-nitropyruvique :

$$C^{10}H^8Az^4O^6 + AzHO^6 = C^2H^4Az^2O^2 + C^8H^3(AzO^4)Az^2O^4 + H^2O^2.$$

Le pyruvile présente avec l'acide pyruvique les mêmes relations que l'allantoïne avec l'acide glyoxylique. C'est un homologue de l'allantoïne (M. Grimaux):

$$\underbrace{C^4H^2O^6}_{\text{Acide glyoxylique}} + 2\,C^2H^4Az^2O^2 = \underbrace{C^8H^6Az^4O^6}_{\text{Allantoïne}} + 2\,H^2O^2.$$

$$\underbrace{C^6H^4O^6}_{\text{Acide pyruvique}} + 2\,C^2H^4Az^2O^2 = \underbrace{C^{10}H^8Az^4O^6}_{\text{Pyruvile}} + 2\,H^2O^2.$$

TRIBROMO-ANHYDROPYRUVILE.

Éq... $C^{10}H^3Br^3Az^4O^4$.
At... $C^5H^3Br^3Az^4O^2$.

Ce corps est à rapprocher du pyruvile.

Formation. — Pour l'obtenir, on chauffe pendant plusieurs heures, à 100 degrés, parties égales d'acide tribromopyruvique et d'urée :

$$C^6HBr^3O^6 + 2\,C^2H^4Az^2O^2 = C^{10}H^3Br^3Az^4O^4 + 3\,H^2O^2.$$

Propriétés. — Composé en aiguilles, fusibles en se décomposant à 180 degrés, facilement solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool bouillant.

Il donne avec l'azotate d'argent ammoniacal, même à froid, un précipité de bromure d'argent et de l'argent métallique.

TRIURÉIDES

TRIURÉIDE DIPYRUVIQUE.

Éq... $C^{18}H^{12}Az^6O^{10}$.
At... $C^9H^{12}Az^6O^5$.

On mélange parties égales d'urée et d'acide pyruvique et l'on chauffe à 100 degrés. Le mélange se convertit rapidement en un liquide limpide qui, peu à peu,

épaissit, et qui au bout d'une heure environ de chauffe se transforme en une masse blanche entièrement solide. Cette masse, traitée par 200 à 250 fois son poids d'eau bouillante, donne une solution qui, par le refroidissement, se prend en une gelée, formée de fines aiguilles (M. Grimaux) :

$$2\,C^6H^4O^6 + 3\,C^2H^4Az^2O^2 = C^{18}H^{12}Az^6O^{10} + 4\,H^2O^2.$$

On forme le même uréide en faisant bouillir du pyruvile avec de l'acide chlorhydrique concentré (M. Grimaux) :

$$2\,C^{10}H^8Az^4O^6 = C^2H^4Az^2O^2 + C^{18}H^{12}Az^6O^{10}.$$

Propriétés. — Longues aiguilles minces, très légères, d'aspect cotonneux, non fusibles, mais se détruisant par la chaleur en donnant des vapeurs cyaniques et du charbon.

Les cristaux sont presque insolubles dans l'eau froide et solubles dans plus de 250 parties d'eau bouillante.

Les alcalis dissolvent à froid cet uréide, mais sans s'y combiner et sans l'altérer. Les acides, même l'acide carbonique, le précipitent de ces solutions. A chaud, en quelques minutes, les alcalis détruisent cet uréide. Quand on a employé pour cette réaction l'eau de baryte, on sépare facilement l'excès de baryte par l'acide carbonique. On filtre et dans la liqueur on trouve de l'urée, du pyruvile et du pyruvate de baryte reconnaissable à ses propriétés :

$$C^{18}H^{12}Az^6O^{10} + 2\,H^2O^2 = C^2H^4Az^2O^2 + C^{10}H^8Az^4O^6 + C^6H^4O^6.$$

Cet uréide ne précipite point les sels métalliques, excepté l'azotate de mercure.

L'acide azotique le transforme à chaud en urée et nitropyruvinuréide :

$$C^{18}H^{12}Az^6O^{10} + 2\,AzHO^6 = 2\,C^8H^3(AzO^4)Az^2O^4 + C^2H^4Az^2O^2 + 2\,H^2O^2.$$

A 100 degrés, l'acide pyruvique transforme cet uréide en uréides plus condensés.

URÉIDES PYRUVIQUES CONDENSÉS

Par action de la chaleur sur le pyvurile, ou en faisant agir un excès d'acide pyruvique sur l'urée, on obtient des produits de condensation de l'urée et de l'acide pyruvique, plus riches en carbone et moins riches en azote que les composés précédents (M. Grimaux). Ces corps sont amorphes, insolubles dans l'eau, plus ou moins solubles dans les alcalis, inattaquables par les acides, et se décomposent sans fondre quand on les chauffe.

Les corps étant amorphes, il n'est pas possible de déterminer exactement leurs formules ; cependant il reste certain que ces composés dérivent de l'union de plusieurs molécules d'acide pyruvique et d'urée avec élimination d'eau.

Le *tétra-uréide-tripyruvique* $C^{26}H^{16}Az^{8}O^{14}$ se produit, en même temps que le triuréide dipyruvique, quand on chauffe parties égales d'acide pyruvique et d'urée à 100 degrés. Après épuisement du produit de la réaction par l'eau bouillante, il reste une poudre blanche amorphe, complètement insoluble dans l'eau. Elle se distingue des autres uréides condensés en ce qu'elle se dissout dans les alcalis sans passer par l'état gélatineux.

Le *tétra-uréide-tétrapyruvique* $C^{36}H^{16}Az^{8}O^{16}$ prend naissance par l'action d'une température de 170 degrés sur le pyvurile, maintenue pendant plusieurs jours. Le pyvurile devient alors jaunâtre, et, si on l'épuise par l'eau bouillante, on enlève une portion soluble, amorphe, brune et la plus grande partie du produit reste insoluble. Cette partie insoluble se gonfle dans les alcalis et finit par s'y dissoudre au bout de vingt-quatre heures. Les acides précipitent cette solution ; le précipité est gélatineux et, par dessiccation, laisse une masse cornée.

L'acide azotique et la potasse bouillante n'attaquent pas cet uréide. M. Grimaux a obtenu d'autres produits, que nous ne décrivons pas (voy. E. Grimaux, *Thèse de la Faculté de Paris*, 1877, p. 33).

Constitution des uréides glyoxyliques et pyruviques. — L'allantoïne traitée par l'acide chlorhydrique ou l'acide azotique fournit des dérivés analogues aux uréides pyruviques. Pelouze a en effet décrit un acide allanturique qui serait identique avec l'acide lantanurique de Schlieper, et serait un mono-uréide glyoxylique. Par action de l'acide azotique ou de l'acide chlorhydrique sur l'allantoïne, Mulder a préparé un acide allanturique, qui serait un triuréide diglyoxylique.

La formation de ces deux uréides est comparable à celle du mono-uréide pyruvique et du triuréide pyruvique.

Ces deux séries d'uréides sont donc comparables. Les formules de constitution de ces uréides ont été données en décrivant chacun de ces corps (voy. E. Grimaux, *Thèse* citée, p. 40 à 45).

SIXIÈME FAMILLE : URÉIDES DÉRIVÉS D'ACIDES ACÉTONIQUES BIBASIQUES

L'acide alloxanique et l'alloxane trouvent place dans cette famille. Ce sont des uréides de l'acide mésoxalique.

Ces deux corps répondent à deux genres d'uréides.

Premier genre. — *Acide alloxanique.* — L'acide alloxanique est un uréide de la première espèce, dérivé du mésoxalate acide d'urée :

$$\underbrace{C^{6}H^{2}O^{10}}_{\text{Acide mésoxalique.}} + C^{2}H^{4}Az^{2}O^{2} = H^{2}O^{2} + \underbrace{C^{8}H^{4}Az^{2}O^{10}}_{\text{Acide alloxanique.}}.$$

Deuxième genre. — *Alloxane.* — L'alloxane est un uréide acide de la deuxième espèce dérivant du mésoxalate acide d'urée par élimination de 2 molécules d'eau. On pourrait donc la considérer comme un imide résultant de la combinaison d'un résidu d'urée bivalent avec le radical acide bivalent, soit $(C^2H^4Az^2O^2 - H^2)''R''$:

$$\underbrace{C^6H^2O^{10}}_{\text{Acide mésoxalique}} + C^2H^4Az^2O^2 = 2H^2O^2 + \underbrace{C^8H^2Az^2O^8}_{\text{Alloxane}}.$$

PREMIER GENRE

ACIDE MÉSOXALURAMIQUE.

Éq... $C^8H^4Az^2O^{10}$.

At... $C^4H^4Az^2O^5 = CO \begin{cases} AzH - CO - CO - CO.OH \\ AzH^2. \end{cases}$

Syn. — *Acide alloxanique, Mésoxalyluréide à radical univalent.*

Formation. — L'acide alloxanique, entrevu par Vauquelin, fut découvert par Liebig et Wœhler. Il s'obtient par hydratation de l'alloxane, sous l'influence des alcalis :

$$C^8H^2Az^2O^8 + H^2O^2 = C^8H^4Az^2O^{10}.$$

Préparation. — 1° On chauffe vers 60 degrés de l'alloxane en solution concentrée et l'on ajoute de l'eau de baryte tant que le précipité qui se forme se redissout par l'agitation. La solution laisse déposer en refroidissant des cristaux de mésoxaluramate (alloxanate) de baryte. On décompose le sel barytique par l'acide sulfurique étendu ; on enlève le très léger excès d'acide sulfurique ajouté par le carbonate de plomb, puis on traite la solution par l'hydrogène sulfuré. Après une nouvelle filtration, on évapore dans le vide, et l'acide alloxanique reste à l'état de masse sirupeuse, dans laquelle il se forme peu à peu des aiguilles et des masses mamelonnées cristallines. D'après Schlieper, on peut sans inconvénient évaporer à 30 ou 40 degrés.

2° On peut aussi faire un sel de plomb de l'acide ; puis le traiter par l'hydrogène sulfuré (Staedeler).

3° Quand on ajoute de l'eau aux eaux mères azotiques de la préparation de l'alloxane, au moyen de l'acide urique, et qu'on évapore en présence d'un excès de craie, on obtient facilement de l'alloxanate de chaux dont on sépare ensuite l'acide (Staedeler).

Propriétés. — L'acide alloxanique cristallise difficilement ; il se présente en masses cristallines radiées, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, peu solubles dans l'éther. 1 partie se dissout dans 5 à 6 parties d'alcool. Chauffé, il fond en

se décomposant. Son sel barytique bouilli avec l'eau se dédouble en urée et mésoxalate de baryte :

$$C^8H^2BaAz^2O^{10} + xH^2O^2 = C^2H^4Az^2O^2 + C^6Ba^2O^{10} + (x-1)H^2O^2.$$

Cette réaction établit la constitution de l'acide alloxanique.

Chauffé avec l'acide nitrique, l'acide alloxanique donne de l'acide parabanique :

$$C^8H^4Az^2O^{10} + O^2 = \underbrace{C^6H^2Az^2O^6}_{\text{Acide parabanique.}} + C^2O^4 + H^2O^2.$$

L'acide iodhydrique le réduit en formant du glycolyluréide (Baeyer) :

$$C^8H^4Az^2O^{10} + 2HI = C^6H^4Az^2O^4 + C^2O^4 + H^2O^2 + I^2.$$

Par ébullition d'une solution aqueuse d'acide alloxanique il se dégage du gaz carbonique, et il se forme du glycolyluréide, de l'oxalantine (acide leucoturique) et du glyoxyluréide.

La première réaction est :

$$\underbrace{C^8H^4Az^2O^{10}}_{\text{Acide alloxanique.}} = C^2O^4 + \underbrace{C^6H^2Az^2O^6}_{\text{Acide parabanique.}} + H^2.$$

Cet hydrogène agit sur l'oxalyluréide (acide parabanique) et les autres produits se forment dans une seconde phase de la réaction.

L'acide alloxanique est un acide bibasique énergique ; il déplace l'acide carbonique et l'acide acétique.

Alloxanates.

L'acide alloxanique donne deux séries de sels cristallisant généralement bien.

Sel monoammoniacal. — Cristaux solubles dans 3 à 4 parties d'eau, insolubles dans l'alcool.

Sel biammoniacal. — Il est très instable, il perd de l'ammoniaque.

Sel monopotassique. — Poudre cristalline peu soluble dans l'eau et encore moins soluble dans l'alcool.

Sel bipotassique. — Cristaux renfermant 3 molécules d'eau. Ils sont solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

Sel monomagnésien. — Ce sel contient 5 molécules d'eau et est soluble dans l'alcool.

Sel monocalcique. — Il cristallise avec 3 molécules d'eau (6 molécules pour la formule atomique) ; est soluble dans 20 parties d'eau, et soluble dans l'alcool. Dans l'exsiccateur sulfurique il perd HO (ou H^2O^2 pour la formule atomique).

On l'obtient ou par action du sel ammoniacal sur le chlorure de calcium, ou par le procédé indiqué à la préparation de l'acide.

Sel bicalcique. — Petits cristaux renfermant $5H^2O^2$.

Sel de strontiane neutre. — Il cristallise en aiguilles renfermant $4H^2O^2$ d'après Liebig et Wœhler.

Sel barytique acide. — Ce sel est en croûtes cristallines renfermant H^2O^2 (ou $2H^2O^2$ pour la formule atomique) à réaction acide et très solubles dans l'eau.

Sel barytique neutre. — Schliefer le prépare en chauffant à 60 degrés environ 2 volumes d'une solution aqueuse d'alloxane saturée à froid et 3 volumes d'une solution de chlorure de baryum également saturée à froid ; on ajoute ensuite une solution de potasse jusqu'à formation d'un précipité permanent.

C'est une poudre cristalline, renfermant 4 molécules d'eau, moins soluble que le sel acide. On l'obtient aussi en petits cristaux plats et brillants. A 120 degrés, ce sel perd HO (Liebig et Wœhler).

ACIDE MÉTHYLALLOXANIQUE.

Éq... $C^{10}H^6Az^2O^{10} = C^8H^3(C^2H^3)Az^2O^{10}$.
At... $C^5H^6Az^2O^5 = C^4H^3(CH^3)Az^2O^5$.

On fait réagir l'acide azotique à 1,42 sur l'acide méthylurique ; il se forme de la méthylalloxane, qui par action des bases donne des méthylalloxanates.

La méthylalloxane une fois formée, on neutralise la solution azotique avec du carbonate de chaux, on ajoute de l'alcool et de l'ammoniaque en proportion modérée ; le sel de chaux de l'acide méthylalloxanique précipite alors (Hill).

Isoalloxanates.

L'alloxane, modifiée par la chaleur, par une température de 260 degrés par exemple, est transformée par les alcalis en sel rouge (M. Hardy).

Ces sels sont isomériques avec les alloxanates, peu stables, et facilement transformés à l'état humide en produits incolores qui sont peut-être des alloxanates.

L'acide isoalloxanique n'a pu être isolé.

Un produit semblable à l'isoalloxanate d'ammoniaque paraît se produire lorsque l'alloxantine est chauffée avec l'ammoniaque. M. Grimaux, en tentant la synthèse de l'alloxane, a constaté la production d'isoalloxanates.

Les isoalloxanates se rapprochent comme couleur des purpurates, mais sont des corps différents.

L'*isoalloxanate d'ammoniaque* $C^8H^2(AzH^4)^2Az^2O^{10}$ est rouge et insoluble dans l'alcool.

L'*isoalloxanate de potasse* est bleu.

L'*isoalloxanate d'argent* est rouge.

L'*isoalloxanate double d'ammoniaque et d'argent* est bleu.

ACIDE ALLURANIQUE.

Éq... $C^{10}H^4Az^4O^8$ ou $C^{10}H^6Az^4O^{10}$.

On évapore dans un exsiccateur des solutions contenant poids égaux d'alloxane et d'urée (Mulder) :

$$C^8H^2Az^2O^8 + C^2H^4Az^2O^2 = C^{10}H^6Az^4O^{10}.$$

Cristaux peu solubles dans l'eau froide et facilement solubles dans l'eau bouillante, qui ne décompose pas cet acide. L'acide azotique fumant le transforme en acide parabanique. L'acide iodhydrique donne de l'acide hydantoïque. Cet acide est monobasique ; son sel d'argent cristallise avec 1 molécule d'eau.

DEUXIÈME GENRE

MÉSOXALYLURÉIDE.

Éq... $C^8H^2Az^2O^8$.

At... $C^4H^2Az^2O^4 = CO \left\langle \begin{array}{l} AzH - CO \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\;\; CO \\ \quad\quad\;\; | \\ AzH - CO. \end{array} \right.$

SYN. — *Alloxane, Mésoxalyluréide à radical bivalent.*

L'alloxane, entrevue en 1817 par Brugnatelli et nommée alors acide érythrique, fut étudiée surtout par Liebig et Wœhler.

De tous les dérivés uriques, c'est le plus important, puisqu'il sert à la préparation de presque tous les autres.

La synthèse de l'alloxane n'a pas été faite ; mais sa constitution semble bien établie par l'étude des produits qui en dérivent.

Formation. — L'alloxane se forme par oxydation de l'acide urique au moyen de l'acide nitrique (Liebig et Wœhler), du chlore et de l'iode (Brugnatelli), du chlorate de potasse, de l'acide chlorhydrique et du brome (M. Hardy) :

$$\underbrace{C^{10}H^4Az^4O^6}_{\text{Acide urique.}} + O^2 + H^2O^2 = C^2H^4Az^2O^2 + \underbrace{C^8H^2Az^2O^8}_{\text{Alloxane.}}.$$

Elle peut exister dans l'organisme animal (Liebig, Lang), mais dans certains états pathologiques, spécialement dans le cas d'affections cardiaques.

Préparation. — La préparation de l'alloxane est délicate; elle demande à être conduite avec soin.

On prend 1 partie d'acide azotique à 1,42, qu'on additionne de 8 à 10 parties d'eau, on chauffe vers 65 degrés, et dans cette liqueur acide chaude on projette peu à peu 1 partie d'acide urique. Entre chaque projection d'acide urique, on attend que l'acide urique soit totalement dissous. Après avoir ajouté tout l'acide urique, on chauffe à l'ébullition et l'on filtre. On concentre la liqueur et on la précipite par une solution chlorhydrique de chlorure d'étain, en ajoutant cette solution tant qu'il se forme un précipité. L'addition de chlorure d'étain colore la liqueur en jaune, quand on dépasse le terme de la précipitation. On sépare par filtration l'alloxane précipitée, on la lave à l'eau froide. Cette eau de lavage doit rester limpide; si elle se trouble, on additionne l'eau d'un peu d'acide chlorhydrique; on sèche le précipité sur une plaque de terre poreuse, on mélange cette alloxane avec de l'acide azotique et de l'acide chlorhydrique, on laisse ce mélange de nouveau sur la pierre poreuse, on sèche, et après départ des acides, on fait cristalliser dans l'eau (Liebig et Wœhler).

On peut retirer l'acide urique du guano et préparer comme ci-dessus; mais dans ce cas, l'alloxane est colorée; on la traitera alors par du noir animal.

Ou encore, on projette l'acide urique par petites pincées dans de l'acide nitrique d'une densité de 1,42, distribué par portions de 120 grammes dans des verres à pied refroidis au moyen de l'eau; il se produit une vive effervescence, qu'on laisse s'apaiser avant d'introduire de nouvel acide urique. L'alloxane ne tarde pas à se déposer en cristaux; on la met à sécher sur des plaques de porcelaine dégourdie et on la purifie par une cristallisation dans de l'eau chauffée à 70 ou 80 degrés (Schlieper).

Propriétés. — L'alloxane peut cristalliser avec 1 ou 4 molécules d'eau. Si elle se dépose d'une solution chaude, elle est en octaèdres clinorhombiques renfermant H^2O^2. Si la cristallisation s'effectue par refroidissement de la solution saturée, l'alloxane est en gros cristaux orthorhombiques à $4H^2O^2$. Ils s'effleurissent à l'air; à 100 degrés, ils perdent $3H^2O^2$; la dernière molécule d'eau se dégage vers 150 degrés.

A 200 degrés, l'alloxane anhydre se transforme en une matière rouge, soluble dans l'eau; peu à peu la solution se décolore et le liquide contient de nouveau de l'alloxane; on retrouve aussi de l'acide isoalloxanique. Si l'on chauffe et que l'eau ne soit point exclue, ce qui arrive en chauffant très rapidement vers 170-180 degrés, il se forme du gaz carbonique, de l'ammoniaque, de l'oxyde de carbone, de l'acide oxalique et de l'acide hydurilique, $C^{16}H^6Az^4O^{12}$.

L'alloxane est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, bien moins soluble dans l'acide azotique. Les solutions aqueuses sont acides et colorent la peau en rouge au bout de quelque temps.

Avec les sels ferreux, l'alloxane donne une coloration bleu violacé très foncé.

Les alcalis fixent une molécule d'eau sur l'alloxane et donnent des alloxanates, qui se décomposent ensuite en urée et mésoxalate.

L'eau à l'ébullition la décompose en gaz carbonique, oxalyluréide et alloxantine.

L'acide sulfurique étendu produit de l'hydurilate d'ammoniaque; l'acide azotique donne de l'acide parabanique.

Les réducteurs donnent de l'alloxantine et de l'acide dialurique.

Le sulfhydrate d'ammoniaque donne du thionurate.

Les alcalis, potasse ou ammoniaque, en présence d'acide cyanhydrique, donnent de l'acide dialurique et de l'oxaluramide, ou de l'oxalurate de potasse.

L'ammoniaque aqueuse transforme à chaud l'alloxane en mycomélate d'ammoniaque. Par le refroidissement, ce sel se sépare en gelée :

$$\underbrace{C^8H^2Az^2O^8}_{\text{Alloxane.}} + 3\,AzH^3 = \underbrace{C^8H^3(AzH^4)Az^4O^4}_{\text{Mycomélate d'ammoniaque.}} + 2\,H^2O^2.$$

L'acide mycomélique paraît être un dérivé de l'hydrazulmoxine (Jacobsen et Emmerling, *Ber. d. deut. chem. Gesell.*, 1871, p. 947).

Recherche de l'alloxane. — On fait agir l'hydrogène sulfuré qui donne de l'alloxantine reconnaissable à la coloration pourpre qu'elle prend au contact de l'ammoniaque. Ou encore on transforme l'alloxane en oxaluramide en ajoutant à la liqueur qui contient l'alloxane de l'acide cyanhydrique, puis de l'ammoniaque; il se forme un précipité blanc, cristallisé, qu'une ébullition prolongée avec l'eau transforme en oxalate d'ammoniaque.

Quand on veut rechercher l'alloxane dans les liquides de l'organisme, on a recours à la dialyse, afin de séparer des colloïdes l'alloxane et les cristalloïdes.

Combinaisons de l'alloxane.

Combinaison mercurique, $C^8H^2Az^2O^8.2\,HgO + 7\,H^2O^2$. — Poudre blanche, obtenue par dissolution de l'oxyde mercurique dans l'alloxane ou par action sur le nitrate mercurique. Chauffée à 100 degrés, elle perd 2 molécules d'eau et jaunit (Dessaignes).

Combinaison argentique, $C^8Ag^2Az^2O^8$. — Précipité obtenu avec les sels d'argent par Mulder.

Les *sulfites alcalins* s'y combinent aussi ; d'après Grégory et Wuth, on a :

$$C^8H^2Az^2O^8(AzH^4.H^2S^2O^6) + H^2O^2,$$
$$C^8H^2Az^2O^8.NaHS^2O^6 + 1\,1/2\,H^2O^2.$$

Ce dernier corps est en grands cristaux perdant leur eau de cristallisation à 100 degrés et facilement solubles dans l'eau.

$C^8H^2Az^2O^8.KHS^2O^6 + H^2O^2$ est en grands cristaux, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante.

MÉTHYLALLOXANE.

Éq... $C^{10}H^4Az^2O^8$.
At... $C^5H^4Az^2O^4 = C^4H(CH^3)Az^2O^8$.

On oxyde de l'acide méthylurique avec l'acide azotique, ou avec le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique (Hill).

Les alcalis la transforment en acide méthylalloxanique.

L'acide azotique à chaud la transforme en acide méthylparabanique.

SEPTIÈME FAMILLE : URÉIDES NON CLASSÉS

Les composés étudiés dans les six familles précédentes, ou ont été obtenus synthétiquement, ou présentent entre eux des relations suffisantes pour permettre de leur attribuer une constitution certaine ou simplement probable.

Il existe d'autres corps azotés, tels que l'acide urique, la xanthine, l'hypoxanthine, la guanine, la carnine, la théobromine, la caféine, qui sont à rapprocher des uréides.

On peut établir facilement la légitimité de ce rapprochement.

L'acide urique se rapproche des uréides par l'ensemble de ses réactions. L'étude de l'alloxane et de l'acide alloxanique a permis de constater de nombreuses relations.

La guanine, par action de l'acide chlorhydrique et du chlorate de potasse, a donné de l'oxalyluréide et de la guanidine.

La caféine, avec le chlore, a été transformée en triméthylalloxanthine et diméthyloxalyluréide.

La théobromine est transformable en caféine par action de l'éther méthyliodhydrique sur son dérivé argentique.

La carnine, $C^{14}H^8Az^4O^6$, par l'eau bromée, fournit de l'hypoxanthine, $C^{10}H^4Az^4O^2$, que l'acide azotique transforme en xanthine, $C^{10}H^4Az^4O^4$, dérivant elle-même de la guanine, $C^{10}H^5Az^5O^2$, en remplaçant O^2 par AzH.

Ces données jettent une certaine lumière sur la constitution de ces corps et conduisent à les considérer comme des uréides ; mais il convient de reconnaître qu'elles ne permettent point de tirer des conclusions absolument certaines. Des corps qui ne sont point des uréides, comme la créatinine, par exemple, peuvent renfermer les éléments du cyanamide et par hydratation donner des uréides. C'est ainsi que par la baryte la créatinine donne du méthylglycoluréide.

L'acide urique a été étudié avec plus de soin ; pour l'acide urique, on possède une série de résultats qui établissent indubitablement que ce corps est un uréide.

Les principales réactions de cet acide (et elles suffisent pour démontrer que c'est un uréide) sont les suivantes :

1° Par oxydation ménagée au moyen du permanganate de potasse, l'acide urique donne du gaz carbonique et de l'allantoïne :

$$C^{10}H^4Az^4O^6 + O^2 + H^2O^2 = C^8H^6Az^4O^6 + C^2O^4.$$

2° L'acide urique se dédouble par oxydatation et hydratation en mésoxalyluréide (alloxane) et urée :

$$C^{10}H^4Az^4O^6 + O^2 + H^2O^2 = C^8H^2Az^2O^8 + C^2H^4Az^2O^2.$$

3° Il existe un acide diméthylurique, acide bibasique énergique :

$$C^{10}H^2(C^2H^3)^2Az^4O^6.$$

4° Le mésoxalyluréide (alloxane) peut être rattaché à l'acide dialurique, $C^8H^4Az^2O^8$, dont il dérive par oxydation. On peut regarder l'acide urique comme se dédoublant par simple hydratation en urée et acide dialurique :

$$\underbrace{C^{10}H^4Az^4O^6}_{\text{Acide urique.}} + 2\,H^2O^2 = C^2H^4Az^2O^2 + \underbrace{C^8H^4Az^2O^8}_{\text{Acide dialurique.}}.$$

Les atomistes donnant à l'alloxane ou mésoxalylurée et à l'acide dialurique ou tartronylurée les deux formules de constitution :

```
CO — AzH \              CO — AzH \
|         \             |         \
CO         > CO         CH.OH      > CO,
|         /             |         /
CO — AzH /              CO — AzH /
```

Mésoxalylurée. Tartronylurée.

Il en résulte que l'acide urique renferme un groupement de 3 atomes de carbone, résidu de l'acide mésoxalique ou de l'acide tartronique, substitué à une partie de l'hydrogène de 2 molécules d'urée ou de cyanamide.

De ces considérations, on a déduit différentes formules. Nous ne les développerons pas ici (voy. Kolbe, *Journ. für prakt. Chem.* [2], t. I, p. 134; Erlenmeyer, *Zeits. für Chem.*, t. XII, p. 176, et les recherches de Mulder, *Deut. chem. Gesell.*, t. VI, p. 1233; de Baeyer, *Ann. der Chem. u. Phar.*, t. CXXVII, p. 1).

La formule de constitution qui a semblé la plus probable à certains chimistes est celle de Medicus :

```
     / AzH — C — AzH \
    /        |        > CO
CO <         C — AzH /
    \        |
     \ AzH — CO.
```

Cette formule paraît rendre compte des propriétés de l'acide urique et de ses dédoublements mieux que les autres formules.

Elle fait apparaître l'acide urique comme un diuréide :

$$CO\left\langle\begin{matrix} AzH - C - AzH \\ | \\ AzH - C - AzH \end{matrix}\right. \hspace{-2em} \begin{matrix} \searrow \\ CO \\ \nearrow \end{matrix} \right\rangle CO.$$

L'acide urique est un diuréide tartronique (M. Berthelot, 1860) :

$$C^6H^4O^{10} + 2C^2H^4Az^2O^2 - 4H^2O^2 = C^{10}H^4Az^4O^6.$$

A l'acide urique on rattache la xanthine et l'hypoxanthine, parce qu'elles prennent naissance par action de l'amalgame de sodium sur l'acide urique (Strecker).

Les renseignements, les détails de manipulation manquent, et il convient de conserver des doutes sur la véritable constitution de ces deux corps. Mais comme dans l'organisme ils accompagnent généralement l'acide urique, la question mérite de nouvelles recherches. Élever des doutes sur la constitution de ces corps, c'est en soulever sur la constitution de la théobromine et de la caféine, qui sont bien des dérivés amidés.

Les dédoublements des albuminoïdes, à 150 degrés, par la baryte, montrent que les albuminoïdes sont à rapprocher des uréides non classés ; car, d'après les dédoublements de l'albumine, la molécule albuminoïde contient un groupement pouvant former de l'urée par hydratation. On reviendra sur les albuminoïdes dans un chapitre spécial ; présentement nous nous arrêterons à l'étude de l'acide urique.

ACIDE URIQUE.

Éq... $C^{10}H^4Az^4O^6$.
At... $C^5H^4Az^4O^3$.

Historique et origine. — L'acide urique a été découvert en 1777 par Scheele dans des calculs vésicaux. Il fut nommé *acide lithique*. Bergmann confirma les expériences de Scheele. Pearson nia sa fonction acide et le nomma *oxyde urique*.

Fourcroy et Vauquelin en reprirent l'étude. William Henry en détermina les caractères physiques et décrivit certains urates.

Liebig et Wœhler (1838) firent l'étude de ses métamorphoses.

On rencontre l'acide urique dans l'urine humaine, dans certains calculs vésicaux, dans l'urine des animaux carnassiers, dans l'urine des oiseaux, dans le guano, dans les excréments des serpents, dans le sang des goutteux, dans la chair des alligators, dans le mou de bœuf, etc....

La composition de l'acide urique fut établie par Liebig, et les chimistes qui,

depuis 1838, se livrèrent à l'étude de cet acide, cherchèrent uniquement à en déterminer les produits de décomposition ou de transformation. Scheele et Bergmann avaient reconnu depuis longtemps que l'acide urique traité à chaud par l'acide azotique se colore en rouge. Scheele nomma acide pyro-urique un corps blanc qui n'était que de l'acide cyanurique (Wœhler).

En 1817, Brugnatelli découvrit l'*alloxane*, qu'il nomma *acide érythrique*. Ce n'est en réalité qu'après les travaux de Liebig et de Wœhler (1836-1838) que les produits de l'action des réactifs sur l'acide urique furent réellement connus.

Préparation. — D'une façon générale, on traite la substance contenant l'acide urique par la potasse, et de la solution potassique, on précipite l'acide urique par addition d'un acide. Mais le procédé général doit subir de nombreuses modifications de détail, selon que l'acide urique est extrait de tel ou tel produit.

On traite les matières par une solution de potasse chaude et l'on précipite, dans la liqueur filtrée, l'acide urique au moyen de l'acide chlorhydrique, ou mieux de l'acide carbonique. Quand on a recours à l'acide carbonique, on précipite, non de l'acide urique, mais un urate acide de potasse qui est lavé à l'eau, dissous dans la potasse et précipité une seconde fois par l'acide chlorhydrique. On le fait bouillir avec l'acide chlorhydrique pour enlever les substances étrangères, on le dissout une dernière fois dans la potasse, et on le précipite une dernière fois par l'acide chlorhydrique. Il suffit, après ce dernier traitement, de le laver avec très peu d'eau.

Les excréments d'oiseaux contenant une matière qu'on ne sépare pas avec l'acide chlorhydrique, il faut, dans ce cas, faire cristalliser l'urate neutre de potasse, et le laver à l'eau froide. Il est comprimé ensuite fortement et repris par l'eau bouillante; on termine la préparation avec l'acide chlorhydrique (Braconnot).

Les excréments de serpents sont traités suivant *a* ou suivant *b*.

a. 1 partie est traitée par 1 partie de potasse et 14 parties d'eau à l'ébullition. On filtre la liqueur chaude et on la reçoit dans un mélange de 2 parties d'acide sulfurique et 8 parties d'eau en agitant constamment. Plus la liqueur est chaude, moins le précipité est volumineux; on le sépare et on le lave par décantation (Dellfs).

b. On pulvérise les excréments de serpents et on les dissout dans une solution contenant 1 partie de potasse pour 20 parties d'eau. La solution est maintenue bouillante jusqu'à cessation de tout dégagement ammoniacal. La liqueur est filtrée et traitée par l'acide carbonique; on a vu, au premier procédé de préparation, comment il convient de terminer (Bensch).

Ce même procédé peut être appliqué aux calculs urinaires, aux excréments de poules ou de pigeons, en remplaçant la potasse par le borax, qui dissout moins de matières étrangères (Bœttger, Landerer).

On peut appliquer ce procédé comme il suit : 5 parties de borax et 560 parties d'eau sont chauffées avec 56 parties d'excréments de pigeons réduits en poudre, et l'on ajoute à la solution bouillante 4 parties de chlorhydrate d'ammo-

niaque. Au bout de douze heures, le précipité est séparé et traité de nouveau par le borax, et la solution est versée dans un mélange de 1 partie d'acide sulfurique et 2 parties d'eau. Le rendement est d'environ 33 pour 100 (Arppe).

Le guano, additionné d'eau, doit être maintenu en ébullition plusieurs heures avec du carbonate de potasse et de la chaux éteinte. On filtre sur une toile, on concentre la solution jusqu'à formation d'un mélange épais, on jette le tout encore chaud sur une toile et on presse.

On décompose le gâteau obtenu par l'acide chlorhydrique, et l'acide impur qui précipite est bien lavé.

On le transforme en urate neutre de potasse; on le comprime de nouveau. On renouvelle deux ou trois fois cette opération, et, comme le précipité n'est mis qu'en présence de deux fois son volume d'eau, on a soin d'agiter pendant tout le temps de la chauffe pour éviter de le brûler. Quand on a ainsi obtenu un sel incolore, on termine par l'un des procédés précédents (Bentch).

On pourrait simplifier les manipulations en employant un peu de noir animal.

Quand on utilise le guano, à la solution potassique on ajoute 5 pour 100 du poids de guano de bichromate de potasse, on fait bouillir quelques instants, on étend de 1 volume d'eau, on ajoute du noir en agitant vivement et on filtre. L'acide chlorhydrique précipite alors de l'acide urique encore légèrement jaunâtre. On termine comme plus haut (Gibbs).

Avec les excréments de serpents, on peut aussi utiliser, pour décolorer l'acide urique, une petite quantité de manganate de potasse (Gœssmann, *Ann. der Chem. u. Phar.*, t, XC, p. 374).

PROPRIÉTÉS DE L'ACIDE URIQUE

L'acide urique bien sec est anhydre, il répond à $C^{10}H^4Az^4O^6$; précipité d'une solution alcaline très étendue et froide, il est en cristaux dendritiques renfermant 2 molécules d'eau, $C^{10}H^4Az^4O^6 + 2H^2O^2$, qu'il perd peu à peu, même à la température ordinaire, mais rapidement quand on le chauffe. Séparé d'une solution concentrée, il forme un précipité volumineux qui se transforme, à une douce chaleur, en petites paillettes cristallines, anhydres.

L'acide urique sec est en paillettes satinées, brillantes, blanches, sans odeur ni saveur; son poids spécifique varie de 1,855 à 1,893 (Schröder).

Il est à peine soluble dans l'eau froide; 1 partie se dissout dans 14 000 à 15 000 parties d'eau à 20 degrés. Il est soluble dans 1800 à 1900 parties d'eau bouillante (Bensch).

Il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther et difficilement soluble dans l'ammoniaque.

L'acide chlorhydrique le dissout un peu mieux que l'eau pure.

La glycérine le dissout facilement.

L'addition de certains sels neutres fait varier la solubilité de l'acide urique dans l'eau : l'acétate de potasse en dissout à l'ébullition une assez grande quantité, qui précipite par le refroidissement.

Le lactate de soude se conduit de même ; à 35 degrés il en dissout une certaine quantité, qui se sépare quand la température s'abaisse. D'autres sels alcalins agissent de même : les uns sans éprouver de décomposition, comme le sulfate de potasse, le chlorure de sodium ; les autres en formant un urate ; tels sont le bicarbonate de potasse, le borax et le phosphate de soude. 1 partie de carbonate de lithine en solution dans 90 parties d'eau bouillante, dissout 4 parties d'acide urique (Lipowitz).

L'acide sulfurique le dissout et il précipite sans altération quand on ajoute de l'eau. Une solution faite dans l'acide chaud dépose des cristaux $C^{10}H^4Az^4O^6.4S^2H^2O^8$, déliquescents et décomposables par l'eau (Fritzsche).

L'acide urique n'est pas volatil ; la chaleur le décompose en urée, carbonate d'ammoniaque, charbon, acides cyanique et cyanhydrique.

Chauffé avec de l'eau à 140 degrés, il donne du gaz carbonique et de l'urate acide d'ammoniaque ; à 180 degrés, de l'acide mycomélique.

D'après Magnier de la Source, l'eau le dédouble, même à 100 degrés, en acide dialurique et urée :

$$C^{10}H^4Az^4O^6 + 2H^2O^2 = C^8H^4Az^2O^8 + C^2H^4Az^2O^2.$$

Les alcalis étendus agissent de même à 100 degrés (M. Magnier de la Source).

L'acide chlorhydrique bouillant ne l'attaque pas ; mais à 160-170 degrés, les acides chlorhydrique et iodhydrique le transforment en gaz carbonique, ammoniaque et glycocolle (Strecker).

L'acide sulfurique n'agit pas à froid comme il a été dit déjà ; mais, à 140 degrés, il fournit une matière ulmique, de l'acide hydurilique et un composé isomérique avec la xanthine.

Les agents d'oxydation conduisent à des produits différents : l'oxygène de l'air ou l'oxygène pur, barbottant dans une solution alcaline d'acide urique, fournit de l'*acide uroxanique* (Stædeler) et de l'*acide oxonique* (Strecker et Medicus) :

$$C^{10}H^4Az^4O^6 + 2H^2O^2 + O^2 = \underbrace{C^{10}H^8Az^4O^{12}}_{\text{Acide uroxanique.}},$$

$$C^{10}H^4Az^4O^6 + 2H^2O^2 + O^2 = C^2O^4 + AzH^3 + \underbrace{C^8H^5Az^3O^8}_{\text{Acide oxonique.}},$$

qui, par hydratation, fournissent eux-mêmes le glyoxyluréide.

Le permanganate de potasse, le ferricyanure, le peroxyde de plomb fournissent l'allantoïne.

Une oxydation plus avancée dédouble l'acide urique en urée et alloxane (acide parabanique), et souvent donne un peu d'alloxantine.

Les composés résultant de l'oxydation de l'acide urique peuvent être classés en deux groupes.

PRODUITS D'OXYDATION DE L'ACIDE URIQUE.

On peut réunir dans deux groupes distincts les produits de l'oxydation de l'acide urique.

Premier groupe. — Mono-uréides des acides exempts d'azote, renfermant 6 équivalents de carbone, tels que :

Les uréides mésoxaliques, *alloxane* et *acide alloxanique;* un uréide tartro-urique, l'*acide dialurique;* un uréide malonique, l'*acide barbiturique,* et l'*alloxantine,* combinaison d'alloxane et d'acide dialurique.

Deuxième groupe. — Quand l'oxydation va plus loin, on obtient des uréides dérivés d'acides à 4 équivalents de carbone, tels que :

Les uréides oxaliques, l'*acide oxalurique* et l'*acide parabanique;* un uréide oxyglycollique, l'*acide allanturique;* un diuréide oxyglycollique, l'*allantoïne;* des uréides qui semblent être les uréides de la première et de la deuxième espèce de l'acide glycollique, l'*hydantoïne* et l'*acide hydantoïque* (MM. Berthelot et Jungfleisch).

Réaction de l'acide urique. — On verse sur l'acide urique un peu d'acide azotique et l'on évapore à sec, au bain-marie, afin d'éviter une surchauffe. Le résidu est rougeâtre, et, par addition d'ammoniaque étendue ou de carbonate d'ammoniaque, il se développe en belle coloration rouge pourpre. Par addition d'un alcali soluble, potasse ou soude, ou d'un bicarbonate alcalin, la coloration passe au violet. Ces colorations indiquent la murexide.

On dissout l'acide urique dans quelques gouttes de carbonate de soude, et l'on ajoute quelques gouttes de cette liqueur sur du papier à filtrer, préalablement mouillé avec quelques gouttes de solution d'azotate d'argent. Il se produit une tache d'argent métallique brun sombre. Avec $\frac{1}{500}$ de milligramme, d'après Schiff, la tache est encore jaune.

Quand on fait bouillir la liqueur de Fehling avec de l'acide urique, il précipite de l'oxydule de cuivre ; il se forme probablement en même temps de l'allantoïne.

Dosage de l'acide urique dans l'urine. — L'urine contenant relativement peu d'acide urique, on prend 200 centimètres cubes d'urine, qu'on additionne de 10 centimètres cubes d'une solution concentrée de carbonate de soude ; au bout d'une heure, on ajoute encore 20 centimètres cubes d'une solution concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque ; après quarante-huit heures d'attente, dans un lieu frais, le précipité est séparé par filtration et lavé. On traite le filtre par de l'acide chlorhydrique étendu, 1 partie d'acide à 1,123 et 10 parties d'eau, jusqu'à enlèvement complet de l'ammoniaque. On laisse le liquide de filtration en repos pendant six heures, et on jette le nouveau précipité sur le même filtre ; on lave le précipité total par deux fois d'abord à l'eau et finale-

ment par l'alcool. On sèche à 110 degrés. Au poids du précipité, il faut ajouter 0,03 pour la solubilité de l'acide urique dans l'acide chlorhydrique (Salkowski, Fokker).

A 250 centimètres cubes d'urine on ajoute 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique; au bout de vingt-quatre heures, on recueille le précipité sur un filtre, on le lave avec 30 centimètres cubes d'eau, et on le pèse après dessiccation à 100 degrés. Si, pour le lavage, on a employé plus de 30 centimètres cubes, on ajoute au poids de l'acide urique trouvé 0,00043 par centimètre cube d'eau employé en plus des 30 centimètres cubes.

Salkowski fait remarquer qu'une quantité notable d'acide urique reste en solution dans la liqueur chlorhydrique. Il sépare cet acide urique en sursaturant la liqueur par l'ammoniaque et en ajoutant du nitrate d'argent; un précipité d'urate d'argent et d'ammoniaque se forme. Il est décomposé par HS en chauffant légèrement, le liquide filtré est fortement concentré et il laisse alors cristalliser l'acide urique.

Une urine étant albumineuse, on doit remplacer l'acide chlorhydrique par l'acide phosphorique.

Parfois on a recours à l'acide acétique, à un courant de gaz sulfureux.

On a proposé de détruire l'acide urique par l'hypobromite de soude (M. Yvon); mais à froid, ce réactif ne dégage que la moitié de l'azote de l'acide urique (M. Magnier de la Source). Cependant, en présence d'urée, la décomposition est presque complète.

Nous n'avons point à donner ici les différents procédés conseillés pour doser l'acide urique. La précipitation par un acide, acide chlorhydrique ou acide acétique, est ce qu'il y a de plus simple.

Urates.

L'acide urique est bibasique et donne deux séries de sels. Ces sels ont été étudiés par Bensch, puis par Bensch et Allan.

Les urates sont généralement peu solubles ou insolubles dans l'eau.

Urates d'ammoniaque. — *Sel neutre.* — Il n'a pas été obtenu.

Sel acide, $C^{10}H^3.AzH^4.Az^4O^6$. — Il se prépare en chauffant l'acide urique dans un excès d'ammoniaque; on met l'acide urique en suspension dans l'eau bouillante et l'on ajoute peu à peu de l'ammoniaque jusqu'à excès.

Si le mélange est fait à froid, puis chauffé, on obtient une masse blanche amorphe.

Il cristallise en aiguilles microscopiques, solubles vers 20 degrés dans 1600 parties d'eau. Par ébullition prolongée avec l'eau, il perd toute son ammoniaque.

Ce sel se rencontre fréquemment dans les urines putréfiées; c'est lui qui domine dans les excréments de serpents et dans l'urine d'oiseau.

Sesquiurate d'ammoniaque, $2C^{10}H^4Az^4O^6.3AzH^3$. — En tentant de préparer l'urate neutre, Maly a obtenu plusieurs combinaisons d'urate acide et d'urate neutre ; l'une d'elles répondait à la formule d'un sesquiurate :

$$C^{10}H^3.AzH^4.Az^4O^6 + C^{10}H^2(AzH^4)^2Az^4O^6 = 2C^{10}H^4Az^4O^6.3AzH^3.$$

On obtient ce sel en mettant de l'acide urique dans de l'eau ammoniacale; on chauffe et on filtre avant dissolution complète. Poudre amorphe, très peu soluble une fois desséchée.

Par addition d'alcool à la liqueur filtrée, on a, au bout de vingt-quatre heures, un sel cristallisé en aiguilles microscopiques, $3C^{10}H^4Az^4O^6.4AzH^3$ (Maly).

Urate d'ammoniaque et de glycollamine, $C^{10}H^3(AzH^4)Az^4O^6.C^4H^3AzH^2O^4$ — Ce sel double cristallise en longues aiguilles.

Urates de potasse. — *Sel acide*, $C^{10}H^3KAz^4O^6$. — On traite l'urate neutre ou une solution d'acide urique dans la potasse par un courant de gaz carbonique; on lave le précipité à l'eau froide et on le reprend par l'eau bouillante.

Après refroidissement, on a une masse amorphe ou de petits grains cristallins.

Il est soluble dans 70 à 80 parties d'eau bouillante, 700 à 800 parties d'eau à 20 degrés et insoluble dans l'alcool.

On le trouve souvent dans les sédiments urinaires, en cas d'accidents fébriles, mais toujours en quantité bien moindre que le sel de soude.

La solution est neutre, elle précipite par le sel ammoniac, les sels de baryte, de plomb et d'argent, mais elle n'est pas affectée par le sulfate de magnésie.

Sel neutre, $C^{10}H^2K^2Az^4O^6$.— On le prépare en saturant à froid une solution de potasse, exempte de carbonate, par l'acide urique délayé dans l'eau. On concentre ; la concentration est faite dans une cornue, pour éviter l'action du gaz carbonique de l'air. Le sel se sépare en fines aiguilles; on lave les cristaux avec de l'alcool faible, puis avec de l'alcool concentré.

Ce sel neutre est en petites aiguilles, douées d'une saveur caustique, solubles dans 44 parties d'eau froide et dans 35 parties d'eau bouillante.

D'après Allan et Bensch, il est soluble à 16 degrés dans 36 parties d'eau, en se dédoublant avec formations du sel acide.

L'acide carbonique de l'air le décompose. Sous l'influence de la chaleur, il fond à 150 degrés, en commençant à s'altérer, et il se décompose complètement à température plus élevée.

Urates de soude. — *Sel acide*, $C^{10}H^3NaAz^4O^6$. — Ce sel à 100 degrés renferme HO. Il se forme en faisant bouillir du carbonate de soude, du borax, du phosphate de soude ordinaire ou de l'acétate avec de l'acide urique.

Il s'obtient encore, comme le sel acide de potasse, en traitant le sel neutre de soude par l'acide carbonique.

C'est une poudre cristalline, soluble dans 1100 à 1200 parties d'eau à 15 degrés, ou dans 123 à 125 parties d'eau bouillante.

Ce sel existe dans l'urine ; il s'en sépare à l'état de dépôts plus ou moins floconneux, constitués par des granulations amorphes.

Il peut contenir des quantités d'eau variables ; c'est ainsi qu'une solution aqueuse d'acide urique saturée à froid, par addition de phosphate disodique ou de chlorure de sodium, dépose un urate acide à 1 molécule 1/2 d'eau, qui, à 130 degrés, abandonne 1 molécule d'eau.

Sel neutre, $C^{10}H^2Na^2Az^4O^6 + H^2O^2$. — Ce sel est soluble dans 62 parties d'eau ; mais en solution il se dédouble partiellement avec formation de sel acide.

Urate acide de lithine, $C^{10}H^3LiAz^4O^6$. — On ne connaît que l'urate acide. C'est le plus soluble des urates, bien que ce soit un urate acide ; il est soluble dans 39 parties d'eau bouillante, dans 115 p. 8 d'eau à 39 degrés et dans 367 p. 8 d'eau à 20 degrés. C'est cette solubilité relativement grande de l'urate de lithine qui a fait employer la lithine au traitement de la gravelle urique.

Urates de magnésie. — *Sel neutre*. — Le sel neutre n'existe pas.

Sel acide, $C^{10}H^3MgAz^4O^6 + 3\,H^2O^2$. — Ce sel s'obtient en mêlant une solution bouillante d'urate acide de potasse avec du sulfate de magnésie.

Petites aiguilles solubles dans 3500 à 4000 parties d'eau froide et 150 à 170 parties d'eau bouillante.

Urates de chaux. — *Urate acide*, $C^{10}H^3CaAz^4O^6 + H^2O^2$. — Ce sel conserve 1 molécule d'eau après dessiccation à 100 degrés. Il est soluble dans 603 parties d'eau froide, et 276 parties d'eau bouillante.

Urate neutre, $C^{10}H^2Ca^2Az^4O^6$. — Il se présente sous la forme de granulations amorphes ; 1 partie se dissout dans 1500 parties d'eau froide et dans 1440 parties d'eau bouillante. La solution a une réaction alcaline.

Urates de strontiane. — *Urate acide*, $C^{10}H^3StAz^4O^6 + H^2O^2$. — Telle est la formule de ce sel séché à 100 degrés.

C'est une poudre amorphe, soluble dans 276 parties d'eau bouillante, dans 603 parties d'eau froide et insoluble dans l'alcool.

Urate neutre, $C^{10}H^2Sr^2Az^4O^6 + 2\,H^2O^2$. — On l'obtient en introduisant dans une solution saturée et bouillante de strontiane de l'acide urique délayé dans l'eau. Les premières portions se dissolvent, mais par addition des portions suivantes, le sel neutre se sépare. Examiné au microscope, on constate qu'il est en aiguilles groupées en étoiles.

1 partie se dissout dans 4300 parties d'eau froide et dans 1789 parties d'eau bouillante.

A 165 degrés, il perd son eau de cristallisation, et à 170 degrés il se décompose.

Urates de baryte. — *Urate acide*, $C^{10}H^3BaAz^4O^6 + H^2O^2$. — Telle est la formule du sel à 100 degrés. On l'obtient en traitant une solution d'urate acide de potasse par du chlorure de baryum.

C'est une poudre amorphe, insoluble dans l'eau.

Urate neutre, $C^{10}H^2Ba^2Az^4O^6 + H^2O^2$ à 100 degrés. — Précipité granuleux, qui, en solution alcoolique, possède une réaction alcaline marquée. Il se prépare comme le sel neutre de strontium.

Il est soluble dans 7900 parties d'eau froide et dans 2700 parties d'eau bouillante.

Urates de plomb. — *Urate acide*, $C^{10}H^3PbAz^4O^6$ à 100 degrés. — On l'obtient en traitant une solution d'urate acide de potasse par un excès d'acétate de plomb neutre.

C'est un précipité insoluble dans l'eau.

Urate neutre, $C^{10}H^2Pb^2Az^4O^6$ à 100 degrés. — Ce sel neutre se produit quand, dans une solution étendue et bouillante de nitrate de plomb, on ajoute peu à peu une solution étendue d'urate neutre de potasse. Il se forme un précipité.

Le précipité est d'abord jaune, puis est blanc; il est amorphe et insoluble dans l'eau.

Urate de cuivre. — Le sel répondant à la formule

$$C^{10}H^2(Cu^2)^2Az^4O^6.CuO^2.H^2O^2 + 4\,H^2O^2$$

est un précipité vert qui brunit dans l'eau bouillante.

COMBINAISONS AVEC LES ACIDES.

On connaît seulement une combinaison d'acide sulfurique et d'acide urique.

Cette combinaison, dont la formule est $C^{10}H^4Az^4O^6.4\,S^2H^2O^8$, s'obtient quand, à de l'acide sulfurique, on ajoute à saturation de l'acide urique à la température de 100 degrés (Fritzsche, *Ann. der Chem. u. Phar.*, t. XXVIII, p. 332). D'après Löwe, on obtient de cette façon un corps de formule :

$$C^{10}H^4Az^4O^6.2\,S^2H^2O^8.$$

Ce corps fond à 60-70 degrés en se décomposant.

Par dissolution du composé indiqué par Löwe dans l'acide sulfurique à 100 degrés et en refroidissant lentement, il se forme, d'après Dessaignes, des cristaux qui répondent à $C^{10}H^4Az^4O^6.3\,S^2H^2O^8$.

ACIDE MÉTHYLURIQUE.

Éq... $C^{12}H^{6}Az^{4}O^{6}$.
At... $C^{6}H^{6}Az^{4}O^{3} = C^{5}H^{3}(CH^{3})Az^{4}O^{3}$.

Cet acide est l'acide α-méthylurique.

On l'obtient en chauffant, pendant plusieurs heures, à 150-160 degrés, de l'urate de plomb avec une solution d'éther méthyliodhydrique dans l'éther (Hill).

Petits prismes, renfermant à 100 degrés 1/2 molécule d'eau, minces, solubles dans 250 parties d'eau bouillante, presque insolubles dans l'eau froide et dans l'alcool.

Il fond au-dessus de 360 degrés en se décomposant.

Il se dissout bien dans la solution de soude et dans l'acide sulfurique concentré. Comme l'acide urique, il donne la réaction de la murexide.

Cet acide se dédouble quand on le chauffe à 170 degrés avec de l'acide chlorhydrique très concentré, en acide carbonique, glycocolle et méthylamine.

Lorsqu'on traite l'acide méthylurique par les carbonates, il échange, comme l'acide urique, un équivalent d'hydrogène contre un équivalent de métal. Traité par les oxydes hydratés, il donne des sels bimétalliques.

Le permanganate de potasse l'oxyde en donnant de la méthylallantoïne.

L'acide azotique donne d'abord de la méthylalloxane et de l'acide méthylparabanique.

Les sels sont en général solubles dans l'eau. Ils ont été étudiés par Hill.

Le *sel monopotassique* renferme 1 molécule d'eau.

Le *sel bipotassique*, 3 molécules d'eau.

Il en est de même des 2 *sels de soude*.

Le *sel monocalcique* renferme 3 HO, et pour la formule atomique 3 $H^{2}O^{2}$.

Le *sel monobarytique* contient 2 $H^{2}O^{2}$, et pour la formule atomique 4 $H^{2}O^{2}$.

Le *sel bibarytique* contient 3 1/2 $H^{2}O^{2}$.

ACIDE β-MÉTHYLURIQUE.

SYN. — *Trioxyméthylpurine.*

On lui attribue la formule atomique de constitution :

$$CO\left\langle\begin{matrix} AzH - C.CO.AzH \\ \quad\quad\quad\ \| \\ Az(CH^{3}).C - AzH \end{matrix}\right\rangle CO.$$

Il se forme quand on chauffe de la diéthyloxychlorométhylpurine à 130 degrés avec de l'acide chlorhydrique fumant (Fischer, *Ber. der. deut. chem. Gesell.*, t. XVII, p. 332, p. 1777).

Fines aiguilles, solubles dans un peu plus de 2000 parties d'eau bouillante.

Cet acide, chauffé pendant huit ou neuf heures à 130 degrés avec 13 parties de perchlorure de phosphore et 50 parties d'oxychlorure, donne de la dichloroxyméthylpurine, $C^{12}H^4Cl^2Az^4O^2$, résultant du remplacement de O^2H par Cl, et de O^2 par Cl dans l'acide β-méthylurique (Fischer, *loc. cit.*, t. XVII, p. 330).

ACIDE DIMÉTHYLURIQUE.

$$\text{Éq...}\ C^{14}H^8Az^4O^6 + H^2O^2 = C^{04}H^2(C^2H^3)^2Az^4O^6 + H^2O^2.$$
$$\text{At...}\ C^7H^8Az^4O^3 + H^2O = C^5H^2(CH^3)^2Az^4O^3 + H^2O.$$

Formation. — On obtient cet acide en chauffant de l'urate basique de plomb avec l'éther méthyliodhydrique et de l'éther ordinaire à 165 degrés (Mabery, Hill).

Propriétés. — Corps en petits prismes obliques. Chauffé, il brunit à 340 degrés et se décompose en fondant ; il est soluble dans 195 p. 2 d'eau bouillante et dans 1885 p. 3 d'eau à 20 degrés, à peine soluble dans l'alcool, et soluble dans l'acide sulfurique.

Chauffé à 170 degrés en tube avec de l'acide chlorhydrique concentré, il donne du gaz carbonique, de l'ammoniaque, de la glycollamine et de la méthylamine.

C'est un acide bibasique, à réaction nettement acide et qui décompose les carbonates. Sa solution dans la potasse ne précipite pas par le gaz carbonique.

Oxydé par l'acide azotique ou le chlore naissant, il donne les mêmes produits que l'acide méthylurique. Il faut remarquer qu'il donne de la méthylamine et non de la diméthylamine.

L'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse donnent une petite quantité d'un corps de la formule $C^{10}H^6Az^2O^6$, cristallisant en beaux prismes, fusibles vers 160 degrés, à peine solubles dans l'eau froide et facilement solubles dans l'eau bouillante. Il se conduit comme un acide, que les alcalis décomposent à chaud en gaz carbonique, ammoniaque, méthylamine et en un acide.

Sels.

Les principaux sels sont :

Le *sel acide de potasse*, $C^{14}H^7KAz^4O^6 + 1\ 1/2\ H^2O^2$;

Le *sel neutre*, $C^{14}H^6K^2Az^4O^6 + {}^4H^2O^2$, qui est en fines aiguilles facilement solubles dans l'eau, et insolubles dans l'alcool. Le sel sec absorbe l'acide carbonique de l'air.

Le *sel acide de soude* renferme 2 molécules d'eau.

Le *sel neutre*, $C^{14}H^6Na^2Az^4O^6 + 4\ 1/2\ H^2O^2$, est en fines aiguilles.

Le *sel acide de baryte*, $C^{14}H^7BaAz^4O^6 + 3\ H^2O^2$, est en cristaux prismatiques

plats, difficilement solubles dans l'eau froide, facilement solubles dans l'eau chaude.

Le *sel neutre* renferme 3 molécules d'eau.

ACIDE β-DIMÉTHYLURIQUE.

SYN. — *Trioxydiméthylpurine.*

Les atomistes le représentent par

$$CO \left\langle \begin{array}{l} Az(CH^3).C.CO.AzH \\ \qquad\quad \| \\ Az(CH^3).C - AzH \end{array} \right\rangle CO.$$

Il a été préparé, étudié et décrit ainsi que certains de ses dérivés par E. Fischer (voy. E. Fischer, *Ber. der. deut. chem. Gesell.*, t. XVII, p. 333, 335, 336, 1780, 1781).

ACIDE TRIMÉTHYLURIQUE.

$$\text{Éq...}\ C^{16}H^{10}Az^4O^6.$$
$$\text{At...}\ C^8H^{10}Az^4O^3 = C^5H(CH^3)^3Az^4O^3.$$

On chauffe à 125-130 degrés le sel de plomb de l'acide β-diméthylurique, en proportions moléculaires équivalentes, avec l'éther méthyliodhydrique et le double de son poids d'éther bien sec. Corps cristallisant dans l'eau en fines aiguilles (Fischer, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XVII, p. 1782).

ACIDE TÉTRAMÉTHYLURIQUE.

$$\text{Éq...}\ C^{18}H^{12}Az^4O^6.$$
$$\text{At...}\ C^9H^{12}Az^4O^3 = C^5(CH^3)^4Az^4O^3.$$

Le triméthylurate d'argent, préalablement séché à 100 degrés, est chauffé à 100 degrés avec 1 1/2 molécule d'éther méthyliodhydrique (E. Fischer, *Ber. der dent. chem. Gesell.*, t. XVII, p. 1784).

Fines aiguilles, fusibles à 218 degrés.

ACIDE DIÉTHYLURIQUE.

$$\text{Éq...}\ C^{18}H^{12}Az^4O^6 = C^{10}H^2(C^4H^5)^2Az^4O^6.$$
$$\text{At...}\ C^9H^{12}Az^4O^3 = C^5H^2(C^2H^5)^2Az^4O^3.$$

On chauffe à 100-120 degrés un mélange d'urate neutre de plomb et d'iodure d'éthyle. On reprend par l'alcool, qui dissout seulement l'acide triéthylurique (Drygin).

Il cristallise dans l'eau chaude en petits cristaux aciculaires. Il est soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther.

Il est sublimable, mais moins facilement que le composé triéthylé :

$$C^{10}H(C^4H^5)^3Az^4O^6.$$

Une solution alcaline, potasse ou soude, le dissout et par addition d'acide il est précipité en flocons.

ACIDE ISODIÉTHYLURIQUE.

Éq... $C^{18}H^{12}Az^4O^6$.
At... $C^9H^{12}Az^4O^6$.

Quand on chauffe le dérivé triéthylé de l'acide urique avec de l'acide chlorhydrique concentré, on obtient un dérivé diéthylé, différent de l'acide diéthylurique.

Il cristallise en tables rhombiques, se dissout dans les solutions alcalines, et en est précipité par addition d'acide.

L'acide chlorhydrique est sans action sur ce composé.

ACIDE TRIÉTHYLURIQUE.

Éq... $C^{22}H^{16}Az^4O^6 = C^{10}H(C^4H^5)^3Az^4O^6$.
At... $C^{11}H^{16}Az^4O^3 = C^5H(C^2H^5)^3Az^4O^3$.

Ce composé éthylé se forme, d'après Drygin, en même temps que l'acide diéthylurique quand on chauffe de l'urate neutre de plomb, entre 100 et 120 degrés, avec de l'éther iodhydrique. On reprend par l'alcool, qui dissout seulement l'acide triéthylurique.

Petites aiguilles, facilement sublimables, solubles dans l'alcool, dans l'éther, dans l'eau bouillante et dans une solution étendue et froide de potasse.

Dérivés de l'acide urique.

L'acide urique étant un diuréide donnera certains dérivés plus ou moins complexes, dont l'étude présente de l'intérêt au point de vue de la constitution de l'acide lui-même, surtout en les rapprochant de corps à formules analogues.

ACIDE ISO-URIQUE.

Voy. p. 707.

ACIDE PSEUDO-URIQUE.

Voy. Quatrième famille, troisième genre, *Tartronyldiuréide*, p. 714.

ACIDE UROXANIQUE.

Éq... $C^{10}H^{8}Az^{4}O^{12}$.
At... $C^{5}H^{8}Az^{4}O^{6}$.

Cet acide se forme quand on laisse pendant des mois (six ou sept mois) une solution alcaline d'acide urique au contact de l'air, en évitant l'action du gaz carbonique de l'air (Stædeler, Strecker) :

$$C^{10}H^{4}Az^{4}O^{6} + 2H^{2}O^{2} + O^{2} = C^{10}H^{8}Az^{4}O^{12}.$$

Préparation. — Mulder conseille le procédé de préparation suivant : 1 partie d'acide urique est dissoute dans 24 parties d'eau contenant 6 p. 2 de solution de potasse, de densité 1,34; on laisse en contact cinq ou six mois, on ajoute de l'acide acétique et un peu d'alcool, et l'uroxanate de potasse précipite.

Propriétés. — Cet acide cristallise en prismes tétraèdres courts. Il est à peine soluble dans l'eau froide et insoluble dans l'alcool, inaltérable par l'acide azotique concentré à froid, et attaquable à chaud.

Une ébullition prolongée dans l'eau distillée le dédouble nettement en gaz carbonique, acide urique et acide allanturique.

Uroxanates.

L'acide uroxanique est bibasique. L'étude de ses sels a été faite par Strecker et par Stædeler.

Sel de potasse. — Le sel neutre de potasse cristallise, avec 3 molécules d'eau, en petites tables plates ou en cristaux à quatre pans, assez solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau bouillante et insolubles dans l'alcool.

Sel de chaux. — Le sel neutre de chaux est un précipité cristallin renfermant 4 molécules d'eau.

Le *sel de baryte* renferme $5H^{2}O^{2}$.

Celui *d'argent* est anhydre; c'est un précipité floconneux qui cristallise peu à peu en séchant.

ACIDE OXONIQUE.

Éq... $C^8H^5Az^3O^8$.

At... $C^4H^5Az^3O^4 = CO\left\langle\begin{matrix} AzH - C(OH) - CO \\ \quad\quad | \quad\quad\quad | \\ AzH - C(OH) - AzH. \end{matrix}\right.$ (?)

Cet acide se forme, comme le précédent, quand on laisse à l'air une solution d'acide urique dans de la potasse (Médicus). Dans le cas de l'acide uroxanique, l'oxygène de l'air et de l'eau est fixé sur l'acide urique purement et simplement; ici il y a oxydation partielle du groupement urique, perte de gaz carbonique et d'ammoniaque :

$$C^{10}H^4Az^4O^6 + O^2 + 2H^2O^2 = C^2O^4 + AzH^3 + C^8H^5Az^3O^8.$$

Préparation. — On laisse longtemps la solution alcaline soumise à l'action de l'air, privé de son acide carbonique. L'action, pour se produire, exige environ six mois, et l'on constate que la réaction est terminée quand, par addition d'acide chlorhydrique, on ne précipite plus d'acide urique. On évapore à cristallisation. On purifie le sel alcalin qui cristallise le premier, quand on ne pousse pas l'évaporation trop loin, en le faisant recristalliser dans aussi peu d'eau que possible.

Propriétés. — L'acide oxonique n'est pas connu à l'état libre. Quand on tente de décomposer l'oxonate de potasse par un excès d'acide acétique, on a du gaz carbonique, de l'ammoniaque et de la glyoxylurée.

Cet acide se conduit comme un acide bibasique.

Oxonates.

Sel ammoniacal, $C^8H^4AzH^4Az^3O^8 + H^2O^2$. — Cristaux aciculaires microscopiques.

Sels de potasse. 1° $C^8H^4KAz^3O^8$. — Aiguilles fines.

2° $C^8H^3K^2Az^3O^8 + 1\,1/2\,H^2O^2$. — Aiguilles assez solubles dans l'eau bouillante.

Sel de soude, $C^8H^4NaAz^3O^8 + 1/2\,H^2O^2$. — Il paraît n'avoir été obtenu que dans des conditions douteuses.

Sel de baryte, $C^8H^4BaAz^3O^8 + xH^2O^2$. — Aiguilles microscopiques.

ACIDE MYCOMÉLINIQUE.

Éq... $C^8H^4Az^4O^4 + 1/2\,H^2O^2$.
At... $C^4H^4Az^4O^2 + 1/2\,H^2O$.

Formation. — Quand on chauffe doucement de l'alloxane avec une solution aqueuse d'ammoniaque, il se sépare du mycomélinate d'ammoniaque (Liebig et Wœhler). Nous avons déjà eu occasion d'indiquer cette réaction. Ce même acide se forme encore en faisant bouillir longtemps de l'eau, de l'acide azulmique et un peu d'ammoniaque :

$$C^8H^5Az^5O^2 + H^2O^2 = C^8H^4Az^4O^4 + AzH^3.$$

L'acide mycomélinique se forme encore quand on chauffe de l'acide urique en présence d'eau à 180 degrés. Cette dernière condition de formation lie nettement l'acide mycomélinique à l'acide urique.

Propriétés. — Cet acide est un précipité gélatineux contenant $1/2\,H^2O^2$ à 120 degrés, peu soluble dans l'eau froide, facilement soluble dans l'eau chaude, qu'il colore en jaune. Les alcalis, les carbonates alcalins et les acides chlorhydrique et sulfurique le dissolvent. La solution aqueuse de cet acide possède une belle fluorescence vert-bleu.

Il se combine à l'argent pour donner un précipité floconneux et visqueux de la formule $C^8H^3AgAz^4O^4$.

ACIDE PURPURIQUE.

Voy. p. 710.

ACIDE STRYPHNIQUE.

Éq... $C^8H^3Az^5O^4$.
At... $C^4H^3Az^5O^2$.

Si l'on mélange de l'acide urique avec du nitrite de potasse ou de soude, qu'on y ajoute de l'acide sulfurique et qu'on chauffe, il se forme de l'alloxane, de l'alloxantine et de l'acide parabanique.

Mais si, à de l'acide urique et à un nitrite, on ajoute de l'acide acétique et qu'on évapore, du stryphnate alcalin cristallise (Gibbs) :

$$C^{10}H^4Az^4O^6 + AzHO^4 = C^8H^3Az^5O^4 + C^2O^4 + H^2O^2.$$

L'acide libre est en petits grains cristallins, blanc jaunâtre, solubles dans l'eau bouillante.

L'hydrogène naissant colore ce corps en rouge vif.

C'est un acide monobasique, dont les sels sont généralement astringents et amers.

Stryphnates. — Sels en cristaux très fins, blanc jaunâtre, amers et astringents, presque insolubles dans l'eau froide et solubles dans l'eau bouillante.

Le *sel de potasse* dans le vide sulfurique conserve $1\,1/2\,H^2O^2$, le *sel de soude* conserve H^2O^2 à 100 degrés. Celui de *magnésie* contient $3\,H^2O^2$, ou $6\,H^2O^2$ pour la formule atomique ; celui de *strontiane*, la même quantité d'eau ; celui de *baryte*, H^2O^2.

Le *sel neutre de plomb* est en grains cristallins, insolubles dans l'eau, et le *sel basique* est $(C^8H^2Az^5O^4)^2Pb^2.Pb^2O^2 + 3\,H^2O^2$.

ACIDE URINILIQUE.

Éq... $C^{16}H^7Az^7O^{12}$.
At... $C^8H^7Az^7O^6$.

Formation. — Il se forme quand on fait agir l'acide nitreux sur l'acide urique (Sokolow).

Préparation. — On prend 100 parties d'acide urique, 300 parties d'eau, on porte à 30 degrés, et l'on ajoute de l'acide nitreux jusqu'à dissolution de l'acide urique ; on filtre, et l'on évapore à demi au bain-marie. Après nouvelle filtration, on évapore à sec et l'on traite le résidu par l'eau, qui ne dissout point l'acide urinilique.

Propriétés. — Poudre cristalline ou petits prismes. Cet acide est bibasique. Ses sels alcalins cristallisent bien, se dissolvent dans l'eau bouillante et sont insolubles dans l'alcool.

Les *sels terreux* sont cristallisables, insolubles dans l'eau et dans l'acide acétique.

Le *sel de cuivre* est caractéristique ; il est en aiguilles fines, courtes et jaune rouge, qui renferment 4 molécules d'eau.

ACIDE SARCOSINURIQUE.

Éq... $C^{16}H^9Az^5O^8 + 2\,H^2O^2$.
At... $C^8H^9Az^5O^4 + 2\,H^2O$.

On fond ensemble de la sarcosine et de l'acide urique (Baumann) :

$$C^6H^7AzO^4 + C^{10}H^4Az^4O^6 = C^{16}H^9Az^5O^8 + H^2O^2.$$

Prismes, un peu solubles dans l'eau froide, facilement solubles dans l'eau chaude.

Composés azotés se rattachant à l'acide urique.

A l'acide urique se rattachent la xanthine et la sarcine. Les formules suivantes le montrent :

$$\underbrace{C^{10}H^4Az^4O^6}_{\text{Acide urique.}}, \quad \underbrace{C^{10}H^4Az^4O^4}_{\text{Xanthine.}}, \quad \underbrace{C^{10}H^4Az^2O^2}_{\text{Sarcine.}}.$$

La xanthine se rattache à la guanine :

$$\underbrace{C^{10}H^4Az^4O^4}_{\text{Xanthine.}} + AzH^3 = \underbrace{C^{10}H^5Az^5O^2}_{\text{Guanine.}} + H^2O^2.$$

GUANINE.

Éq... $C^{10}H^5Az^5O^2$.
At... $C^5H^5Az^5O$.

La guanine se trouve dans le guano, composé des excréments des oiseaux de mer, et dans ceux de certaines araignées. Elle est aussi en petite quantité dans le foie, les glandes salivaires des mammifères et dans les écailles d'ablettes. Dans certains cas pathologiques, la viande de porc contient des concrétions de guanine.

Elle se forme quand on maintient longtemps à 35 degrés de la levure de bière et de l'eau.

Préparation. — Pour préparer la guanine, on introduit peu à peu le guano en poudre dans de l'eau, on y ajoute du lait de chaux, on chauffe et on filtre. On répète ce traitement jusqu'à ce que le liquide filtré ne soit plus coloré. Le résidu, qui se compose principalement de guanine et d'acide urique, est soumis plusieurs fois à l'ébullition avec du carbonate de soude, jusqu'à ce que la solution ne donne plus de précipité par addition d'acide chlorhydrique.

Les solutions sont réunies, additionnées d'acétate de soude et d'acide chlorhydrique jusqu'à forte réaction acide. Le précipité qui se forme est lavé à l'eau chaude, puis à l'acide chlorhydrique, qui dissout la guanine tandis que l'acide urique reste sans se dissoudre. La solution donne par évaporation du chlorhydrate de guanine, qu'on décompose au moyen de l'ammoniaque ; on dissout ensuite la guanine, pour la purifier, dans l'acide azotique concentré, on évapore et on la précipite de nouveau par l'ammoniaque.

Propriétés. — La guanine est une poudre amorphe, insoluble dans l'eau, soluble dans l'ammoniaque concentrée. Chauffée avec de l'eau à 250 degrés, elle

n'est point décomposée. Traitée par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse, elle donne de la guanidine, de l'acide parabanique et du gaz carbonique (Strecker) :

$$C^{10}H^5Az^5O^2 + 3O^2 + H^2O^2 = C^2O^4 + C^2H^4Az^3 + C^6H^2Az^2O^6.$$

Comme produit secondaire elle donne de la xanthine ; elle fournit aussi de l'acide oxalurique, de l'acide oxalique et de l'urée.

Le permanganate de potasse la transforme en gaz carbonique, ammoniaque, urée et oxyguanine.

Elle se combine aux acides, aux bases et même aux sels pour donner des dérivés bien cristallisés. Elle possède une réaction neutre.

La guanine $C^{10}H^5Az^5O^2$ représente un amide de la xanthine :

$$\underbrace{C^{10}H^5Az^5O^2}_{\text{Guanine.}} = \underbrace{C^{10}H^4Az^4O^4}_{\text{Xanthine.}} + AzH^3 - H^2O^2.$$

La xanthine est liée elle-même manifestement à l'acide urique, car elle se forme en réduisant l'acide urique par l'amalgame de sodium :

$$\underbrace{C^{10}H^4Az^4O^6}_{\text{Acide urique.}} + H^2 = \underbrace{C^{10}H^4Az^4O^4}_{\text{Xanthine.}} + H^2O^2.$$

Quand on ajoute du nitrite de potasse à une solution de guanine dans l'acide nitrique, on la convertit en xanthine (Strecker) :

$$\underbrace{C^{10}H^5Az^5O^2}_{\text{Guanine.}} + AzHO^4 = \underbrace{C^{10}H^4Az^4O^4}_{\text{Xanthine.}} + Az^2 + H^2O^2.$$

Il y a donc entre la guanine et la xanthine les mêmes relations qu'entre le glycocolle et l'acide glycollique.

La guanine présente encore les réactions suivantes, qui peuvent être utilisées pour la caractériser : la solution d'un de ses sels, additionnée de chromate de potasse, donne un précipité cristallin rouge orangé. De la guanine évaporée dans une capsule de platine en présence d'un peu d'acide azotique fumant donne un résidu jaune-citron qui par addition de soude devient rouge jaune foncé et par action de la chaleur prend une belle coloration rouge pourpre.

Une solution saturée d'acide picrique donne un précipité jaune orangé brillant, et presque insoluble dans l'eau froide.

Sels de guanine. — Ces sels ont été étudiés spécialement par Unger, Neubaueret Kerner.

Chlorhydrate, $C^{10}H^5Az^5O^2.HCl + H^2O^2$ ou $2H^2O^2$ (Scherer). — Fines aiguilles, perdant leur eau à 100 degrés, et abandonnant tout leur acide chlorhydrique à 200 degrés.

Il existe aussi un sel acide (Unger).

Le monochlorhydrate se combine à différents chlorures métalliques et donne ainsi des sels doubles. Le *sel de zinc* $(C^{10}H^5Az^5O^2HCl)^2Zn^2Cl^2 + 3\,H^2O^2$ est cristallin, très peu soluble dans l'eau, soluble dans les alcalis et les acides. Celui de *cadmium* répond à une formule plus complexe : $4(C^{10}H^5Az^5O^2)5\,Cd^2Cl^2 + 9\,H^2O^2$. Le *sublimé* donne un sel double, présentant la même formule que le sel de zinc et renfermant 1 molécule d'eau, par action d'une solution alcoolique bouillante de sublimé sur le chlorhydrate de guanine.

Le *chloroplatinate*, $C^{10}H^5Az^5O^2.HCl.PtCl^4 + 2\,H^2O^2$, est en cristaux jaune orangé, très peu solubles dans l'eau. Aiguilles prismatiques, fusibles à 180 degrés.

Bromhydrate, $C^{10}H^5Az^5O^2.HBr + 2\,1/2\,H^2O^2$.

L'*iodure* présente la même formule.

Azotates. — L'azotate neutre s'obtient par action de l'acide azotique faible sur la guanine. Il est en fins cristaux renfermant $1\,1/2\,H^2O^2$. L'azotate diacide, $C^{10}H^5Az^5O^2.2\,AzHO^6$, est obtenu avec l'acide de densité 1,25. Il est en prismes renfermant $2\,H^2O^2$. Unger a décrit encore deux autres sels :

$$3\,C^{10}H^5Az^5O^2.4\,AzHO^6 + 4\,H^2O^2 \quad \text{et} \quad 3\,C^{10}H^5Az^5O^2.5\,AzHO^6 + 5\,1/2\,H^2O^2.$$

Sulfate, $(C^{10}H^5Az^5O^2)2\,S^2H^2O^8 + 2\,H^2O^2$. — Aiguilles cristallines qui se séparent quand on ajoute de l'acide sulfurique à une solution de guanine.

Oxalate. — Il est formé de 3 équivalents de guanine et de 2 équivalents d'acide oxalique.

Le *tartrate* répond à la même formule et est en masses mamelonnées jaunâtres renfermant 2 molécules d'eau.

Certains acides, comme les acides formique et acétique, ne dissolvent pas la guanine. L'acide citrique et l'acide lactique la dissolvent à peine. Ces derniers acides ne donnent donc point de sels avec la guanine.

Combinaisons avec les bases.

Unger a combiné la guanine à la *soude*. Le composé formé, $C^{10}H^5Az^5O^2.2\,NaO + 6\,H^2O^2$, est en cristaux plats, qui perdent toute leur eau au-dessus de 100 degrés et sont décomposés par l'acide carbonique.

$C^{10}H^3Ba^2Az^5O^2$ se sépare quand on ajoute à une solution d'eau de baryte bouillante une solution de guanine. Ce corps est en petits prismes allongés, anhydres à 110 degrés.

Combinaisons avec les sels.

On a combiné la guanine au sublimé et à l'azotate d'argent.

Par action du chlorhydrate de guanine en solution dans l'eau, additionnée d'acide chlorhydrique, sur une solution aqueuse concentrée de sublimé, on obtient $C^{10}H^5Az^5O^2 . 2HgCl + 2 1/2 H^2O^2$.

C'est une poudre cristalline, soluble dans les acides.

La combinaison avec l'azotate d'argent $C^{10}H^5Az^5O^2 . AzAgO^6$ est un précipité floconneux qui se dissout dans l'acide azotique fort quand on chauffe, et qui, par le refroidissement de la liqueur, se sépare presque complètement en fines aiguilles cristallines.

OXYGUANINE.

On donne ce nom au produit de l'oxydation d'une solution de guanine dans la potasse par le permanganate de potasse. On chauffe à 70-80 degrés (Kerner).

C'est un précipité gélatineux, insoluble dans les dissolvants neutres et les acides étendus.

XANTHINE.

Éq... $C^{10}H^4Az^4O^4$.
At... $C^5H^4Az^4O^2$.

SYN. — *Acide ureux.*

On trouve la xanthine dans l'urine, dans la chair musculaire et dans beaucoup d'organes glandulaires. Elle constitue parfois presque totalement certains calculs vésicaux; certains guanos paraissent en renfermer; on peut l'en retirer en traitant le guano par la soude caustique et en précipitant au moyen de l'acide carbonique. Dans les calculs elle est colorée en brun clair, tandis que pure elle est blanche.

On a constaté qu'elle existe dans l'urine en plus grande quantité après usage de bains sulfureux.

Formation. — Elle se forme : 1° par réduction de l'acide urique au moyen de l'amalgame de sodium :

$$C^{10}H^4Az^4O^6 + H^2 = H^2O^2 + C^{10}H^4Az^4O^4;$$

2° Par action de l'acide nitreux sur la guanine. Il se forme d'abord un composé nitré qui, par action de l'ammoniaque et de l'acide sulfurique, abandonne de la xanthine.

Préparation. — Une solution de guanine dans l'acide azotique concentré est maintenue bouillante avec du nitrite de potasse tant qu'il se dégage des vapeurs rougeâtres. On mélange cette solution avec beaucoup d'eau, on filtre pour séparer le précipité formé, on lave avec de l'ammoniaque le produit jaune obtenu, puis on le traite par l'ammoniaque à l'ébullition. La solution est additionnée de sulfate de fer tant qu'il se forme un précipité noirâtre d'oxyde de fer; on filtre la dissolution, qui doit être encore ammoniacale, et on l'évapore à sec. On traite le produit d'évaporation par l'eau froide, qui dissout le sulfate d'ammoniaque, et on dissout ce qui reste dans l'ammoniaque à chaud. Par le refroidissement, ou mieux par évaporation au bain-marie et refroidissement, une combinaison de xanthine et d'ammoniaque, xanthine-ammoniaque, se sépare; on la décompose par l'acide acétique.

Propriétés. — La xanthine est une poudre constituée par de petites écailles microscopiques.

Elle est insoluble dans l'eau froide, difficilement soluble dans l'eau chaude, ou plus exactement 1 partie se dissout dans 14000 parties d'eau froide (Stædeler) et 1156 parties d'eau bouillante (Strecker). La xanthine précipitée par l'acide acétique de la solution ammoniacale présente une solubilité un peu différente. 1 partie se dissout dans 14 151 à 14 583 parties d'eau à 16 degrés et dans 1336 à 1418 parties d'eau bouillante (Almen). Elle est insoluble dans l'alcool, très soluble dans une solution de potasse, précipitable de cette solution par les acides, même par l'acide carbonique. L'ammoniaque la dissout bien; sa solution saturée à chaud dans l'ammoniaque laisse déposer par le refroidissement des cristaux de xanthine-ammoniaque. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré, sans que l'addition d'eau à cette solution amène de précipité. Chauffée, elle se sublime sans fondre en se décomposant en partie; les produits de décomposition sont du gaz carbonique, de l'ammoniaque, de l'acide cyanhydrique et du cyanogène. C'est une base très faible, se combinant aux acides minéraux, mais non à l'acide acétique.

Le nitrate d'argent donne dans la solution ammoniacale un précipité insoluble dans l'ammoniaque, soluble dans l'acide nitrique bouillant et répondant à la formule $C^{10}H^4Az^4O^4.Ag^2O^2$.

Il existe un corps de même formule que la xanthine, nommé *pseudoxanthine*. On l'examinera après avoir parlé des sels de la xanthine.

Recherche de la xanthine. — La xanthine se dissout à chaud dans l'acide azotique sans dégagement gazeux; par évaporation de la dissolution, il reste un résidu jaune, que la potasse colore en rouge jaune, et qui, à chaud, prend une teinte violet rouge.

Quand on ajoute à un peu de xanthine, déposée sur un verre de montre, un mélange de chlorure de chaux et de lessive de soude, il se produit une coloration vert foncé; il se forme bientôt un cercle brun, et peu à peu le tout redevient incolore.

Le sublimé précipite sa solution aqueuse, même très étendue.

On peut utiliser encore les réactions des sels d'argent et de cuivre.

Les conditions de recherche de la xanthine varient avec le milieu dont on cherche à l'extraire. Dans les calculs vésicaux, l'opération est facile; mais dans l'urine, comme la xanthine ne se trouve qu'en petite quantité, il faut opérer au moins sur 100 litres d'urine. On procède comme il suit :

L'urine est évaporée au sixième ou au huitième de son volume primitif et précipitée par l'eau de baryte. On filtre; le liquide est évaporé jusqu'à cristallisation des sels ; on les sépare. On étend fortement l'eau mère avec de l'eau ; on ajoute une solution d'acétate de cuivre, et l'on chauffe à l'ébullition. Il se forme promptement un précipité brun sale ; lorsqu'il cesse d'augmenter, on le lave à l'eau froide. On le dissout dans l'acide azotique chaud et on précipite la dissolution par l'azotate d'argent. On porte le précipité sur un filtre, on le lave à l'eau, on le dissout dans l'acide azotique étendu bouillant, on sépare par filtration des flocons de chlorure d'argent qui peuvent exister, et l'on abandonne le liquide filtré à cristallisation. La combinaison argentique étant séparée, on la fait digérer avec du sulfate d'argent ammoniacal ; on la suspend dans l'eau, on chauffe à l'ébullition et l'on fait passer un courant de gaz sulfhydrique. Après concentration, des flocons de xanthine impure se séparent peu à peu, et finalement toute la xanthine précipite. On la purifie par dissolution dans l'acide chlorhydrique concentré, décoloration au noir lavé, évaporation à sec du liquide filtré ; on volatilise à plusieurs reprises de l'ammoniaque sur le résidu et on le lave, ce qui enlève un peu de chlorure d'ammonium et laisse la xanthine pure (Neubauer).

Neubauer, par le procédé indiqué ci-dessus, a retiré 1 gramme de xanthine de 300 litres d'urine.

Sels de xanthine.

Chlorhydrate, $C^{10}H^4Az^4O^4.HCl$. — Ce sel se sépare quand, à une solution bouillante de xanthine, on ajoute de l'acide chlorhydrique. Il est en masses cristallines constituées par des octaèdres microscopiques, et est soluble dans 153 parties d'eau froide. Le chlorure de platine ne précipite pas cette solution, bien qu'en réalité il y ait combinaison.

Azotate. — Petits mamelons jaunes, peu solubles dans l'eau froide, et dont la solution précipite les azotates d'argent et de mercure.

L'acide molybdique le précipite en jaune. Ce précipité est soluble dans l'acide azotique de concentration moyenne et bouillant.

Sulfate, $C^{10}H^4Az^4O^4.S^2H^2O^8 + H^2O^2$. — Petites paillettes cristallines, inaltérables à l'air, mais perdant tout leur acide sulfurique quand on les lave avec de l'eau.

Combinaisons avec les bases.

Combinaison ammoniacale. — Il en a été parlé déjà ; nous n'y reviendrons pas.

Combinaison avec la potasse. — La potasse dissout la xanthine ; mais la formule répondant à cette combinaison n'est pas établie. L'acide carbonique la décompose.

Combinaison avec la baryte, $C^{10}H^{4}Az^{4}O^{4}.Ba^{2}O^{2}.H^{2}O^{2}$. — Ce composé, peu soluble, se forme quand on fait bouillir de la xanthine et de l'eau de baryte.

Combinaison avec l'oxyde d'argent, $C^{10}H^{4}Az^{4}O^{4}.Ag^{2}O^{2}$. — Précipité gélatineux qui se forme par action de l'azotate d'argent sur la xanthine ammoniacale.

Le composé $C^{10}H^{2}Ag^{2}Az^{4}O^{4}$, chauffé à 100 degrés avec de l'éther méthyliodhydrique, donne de la diméthylxanthine (Strecker) :

$$C^{10}H^{2}Ag^{2}Az^{4}O^{4} + 2\,C^{2}H^{3}I = 2\,AgI + C^{10}H^{2}(C^{2}H^{3})^{2}Az^{4}O^{4}.$$

Combinaison avec l'azotate d'argent.

La xanthine paraît se combiner avec certains sels. On connaît une combinaison de xanthine et d'azotate d'argent qui a peut-être pour formule $C^{10}H^{4}Az^{4}O^{4}.AzAgO^{6}$, et qui se sépare à l'état de précipité floconneux quand on ajoute de l'azotate d'argent à une solution ammoniacale de xanthine. Quand on fait la précipitation en présence d'une quantité notable d'acide azotique, il ne se forme de précipité qu'au bout de plusieurs jours ; le précipité formé est décomposable par l'eau, à laquelle il abandonne son acide azotique.

PSEUDOXANTHINE.

Éq... $C^{10}H^{4}Az^{4}O^{4}$.
At... $C^{5}H^{4}Az^{4}O^{2}$.

Cet isomère de la xanthine prend naissance dans l'action de l'acide sulfurique sur l'acide urique. Il se forme en même temps de la glycolamine et de l'acide hydurilique. On fait réagir de 110 degrés à 130 degrés 2 parties d'acide sulfurique sur une partie d'acide urique (Schultzen, W. Filehne). Le produit de la réaction est versé dans beaucoup d'eau et, au bout de vingt-quatre heures, on filtre. Le précipité est traité par l'eau bouillante, la solution évaporée et le résidu traité par l'ammoniaque, qui dissout l'acide hydurilique. On dissout alors la partie insoluble, c'est-à-dire la pseudoxanthine, dans la potasse et on l'en précipite par l'acide chlorhydrique.

Propriétés. — La pseudoxanthine est une substance pulvérulente, jaunâtre, qui se convertit par le frottement en une masse circuse. Elle est peu soluble dans l'eau, l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque, mais soluble dans les alcalis. Sa solution aqueuse présente une réaction acide.

Traitée par l'acide azotique, après évaporation de cet acide, elle laisse un résidu jaune-citron qui, chauffé en présence de potasse ou de soude, devient rouge orangé.

Ce qui différencie surtout la pseudoxanthine de la xanthine, c'est que la pseudoxanthine ne donne de combinaison cristallisée ni avec l'acide azotique, ni avec l'acide chlorhydrique.

SARCINE.

Éq... $C^{10}H^4Az^4O^2$.
At... $C^5H^4Az^4O$.

SYN. — *Hypoxanthine.*

La sarcine a été découverte par Scherer qui la nomma hypoxanthine, parce qu'elle diffère de la xanthine par 2 équivalents d'oxygène.

Dans le sérum musculaire, Strecker trouva un produit de même formule et qu'on pense identique, malgré quelques faibles différences entre les deux produits.

Origine. — On rencontre la sarcine dans les muscles, le foie, le thymus, le cerveau, l'urine, le sang des leucémiques; mais tous ces corps la contiennent en petite quantité. On n'a point réussi à l'extraire du pancréas, où elle paraît remplacée par de la guanine, qui présente avec la sarcine les mêmes rapports que le glycocolle et l'acide acétique. Cependant Gorup-Besanez la signale dans le pancréas. 1 kilogramme de viande de bœuf en donne $0^{gr},22$ (Scherer) ou $0^{gr},06$ à $0^{gr},07$ (Neubauer). La rate donne $0^{gr},015$ et l'extrait de viande $0^{gr},59$ pour 100 (Neubauer).

Nous avons déjà indiqué les rapports qui existent, comme formule, entre la sarcine, la xanthine et l'acide urique. Le premier corps contient O^2, le deuxième O^4, le troisième O^6.

Ces trois substances, chauffées doucement avec l'acide azotique, laissent un résidu de même couleur qui, par la potasse, se conduit de même dans les trois cas. Une oxydation modérée de la sarcine donne de la xanthine; inversement, l'amalgame de sodium transforme l'acide urique en xanthine, puis la xanthine en sarcine.

Formation. — La sarcine se forme :

1° Par réduction de l'acide urique au moyen de l'amalgame de sodium (Rheineck);

2° En traitant la carnine par l'eau bromée ou l'acide azotique (Weidel). On peut employer l'eau chlorée :

$$C^{14}H^8Az^4O^6 + Br^2 = C^{10}H^4Az^4O^2.HBr + C^2H^3Br + C^2O^4;$$

3° Par altération de la levure au contact de l'eau (Schutzenberger). Il se forme en même temps de la guanine et de la xanthine;

4° Par action du ferment pancréatique sur la fibrine du sang (Salomon). Cette action se produit vraisemblablement par suite d'une action sur la nucléine de la fibrine, car, si on la coagule, il ne se forme pas de sarcine;

5° Par action de la levure sur la nucléine (Kossel).

Préparation. — 1° Au moyen du sérum musculaire ou du bouillon on obtient la sarcine, en ajoutant aux eaux mères qui ont fourni la créatine et la créatinine un petit excès d'acétate de cuivre : on réduit aux deux tiers. Le précipité formé est lavé à l'eau bouillante, dissous dans l'acide chlorhydrique chaud et décomposé à chaud par l'hydrogène sulfuré. La dissolution filtrée bouillante et évaporée donne, par le refroidissement, de la sarcine en grains ou aiguilles microscopiques. La sarcine ainsi obtenue est impure. Elle doit donc être redissoute dans l'eau chaude et agitée avec de l'oxyde de plomb. On filtre; on fait passer de l'hydrogène sulfuré dans la liqueur et, par évaporation, on a la sarcine presque pure;

2° On peut la transformer en chlorhydrate, reprendre plusieurs fois ce sel par l'eau bouillante et enfin le décomposer par l'ammoniaque;

3° On peut avec grand avantage retirer la sarcine de l'extrait de viande. On dissout l'extrait dans l'eau et on le précipite avec un excès de sous-acétate de plomb. Dans la liqueur filtrée, on enlève l'excès de plomb avec du gaz sulfhydrique : le précipité étant séparé, on concentre et on précipite en présence d'ammoniaque par de l'azotate d'argent ammoniacal. Le précipité est lavé à l'eau ammoniacale et dissous dans le moins possible d'acide azotique bouillant à 1,1. Par le refroidissement, et en quelques heures, la combinaison de sarcine et de nitrate d'argent précipite. La liqueur filtrée contient la xanthine combinée à l'oxyde d'argent; on peut précipiter ce composé par l'ammoniaque. Quant au composé de sarcine et d'azotate d'argent, on le traite par l'azotate d'argent ammoniacal à excès d'ammoniaque, ce qui lui enlève tout son acide azotique et laisse simplement une combinaison de sarcine et d'argent. De ce composé en suspension dans l'eau bouillante, on sépare l'argent par l'hydrogène sulfuré; on filtre pour séparer le sulfure et l'on évapore le liquide, qui donne de la sarcine pure (Neubauer). Par ce procédé l'extrait de viande donne environ 0,6 pour 100 de sarcine.

Propriétés. — L'hypoxanthine est en aiguilles microscopiques incolores; par refroidissement des solutions préparées à l'ébullition, elle se dépose sous forme de flocons blancs; par évaporation rapide, elle reste en écailles feuilletées. Elle se dissout dans 300 parties d'eau froide, 78 parties d'eau bouillante et 900 parties d'alcool bouillant (Strecker). On a donné d'autres chiffres de solubilité : ainsi Scherer indique qu'elle se dissout dans 84 à 134 parties d'eau bouillante, 933 à 2905 parties d'eau froide. Ces déterminations, comme les chiffres eux-mêmes l'indiquent, ont été faites sur des produits impurs.

Elle se décompose sans fondre quand on la chauffe à 150 degrés; un peu au-dessus de cette température, elle se volatilise en se décomposant : les produits de décomposition paraissent contenir de l'acide cyanhydrique et de l'acide cyanurique. Elle présente une réaction neutre, se dissout facilement

dans l'acide chlorhydrique étendu, dans l'acide azotique concentré, dans l'acide sulfurique et dans les alcalis. Les solutions alcalines précipitent sous l'influence de l'acide carbonique et de l'acide acétique.

L'acide azotique fumant la transforme en xanthine ou en un composé nitré qui, traité par la potasse et le sulfate ferreux, se transforme en xanthine (Strecker).

L'acide phosphomolybdique la précipite de la solution azotique.

Elle se combine aux acides, aux bases et aux sels.

Si, à une solution ammoniacale de sarcine on ajoute de l'azotate d'argent, une combinaison d'hypoxanthine et d'oxyde d'argent se sépare sous forme de précipité incolore et gélatineux, insoluble dans l'eau et l'ammoniaque, soluble difficilement dans l'acide azotique bouillant; cette solution filtrée bouillante abandonne un sédiment blanc cristallisé d'azotate d'argent et de sarcine en longs prismes microscopiques, les uns isolés, les autres groupés autour d'un centre. L'évaporation lente donne de gros cristaux fusiformes. Les réactions de la sarcine en présence de l'azotate d'argent et de l'ammoniaque ont permis de la séparer de la xanthine (voy. le procédé de préparation avec l'extrait de viande).

Lorsqu'on chauffe l'hypoxanthine avec de l'eau de chlore et une trace d'acide azotique, jusqu'à cessation de dégagement gazeux, puis qu'on évapore à sec, on obtient un résidu blanc, qui, exposé aux vapeurs d'ammoniaque, se colore en rouge (H. Weidel).

Recherche et dosage de la sarcine. — Le meilleur procédé de séparation et de dosage de la sarcine est celui de Neubauer. En réalité, c'est le procédé de préparation 3°, c'est donc celui qu'il conviendra d'appliquer. L'argent permet de différencier la sarcine de la xanthine, mais non de la guanine. Pour distinguer la guanine et la sarcine, on profitera de la complète insolubilité de la guanine dans l'eau, de sa facile solubilité dans l'acide chlorhydrique, et de la manière dont elle se comporte quand on la chauffe avec le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique.

Sels de sarcine.

Ces sels ont été étudiés surtout par Strecker, Weidel et Neubauer.

Chlorhydrate, $C^{10}H^4Az^4O^2.HCl + H^2O^2$. — Ce sel se prépare en ajoutant de la sarcine à de l'acide chlorhydrique concentré et bouillant.

Tables cristallisées.

Chloroplatinate, $(C^{10}H^4Az^4O^2.HCl)^2PtCl^4$. — Quand on mélange une solution concentrée chaude de chlorhydrate d'hypoxanthine avec du chlorure de platine, par le refroidissement, il se sépare des cristaux jaunes de chloropla-

tinate. Ces cristaux sont très peu solubles dans l'eau froide et facilement solubles dans l'eau chaude.

Le *bromhydrate* a été obtenu par Wedel; c'est un sel anhydre.

Azotate $C^{10}H^4Az^2O^4.AzHO^6$, (c'est la formule du sel à 100 degrés). — Il est en cristaux transparents que l'eau décompose et qui deviennent opaques à l'air.

Sulfate. — Le sulfate précipite en cristaux aiguillés quand on ajoute de l'acide sulfurique concentré à une solution alcoolique de sarcine; l'eau le décompose.

Combinaison avec la baryte, $C^{10}H^4Az^4O^2.2BaO.2HO$. — Ce corps s'obtient en versant dans de l'eau de baryte saturée à froid une solution chaude de sarcine dans l'eau de baryte étendue. Par le refroidissement, de beaux cristaux incolores se séparent.

Combinaison argentique, $C^{10}H^2Ag^2Az^4O^2 + 1/2H^2O^2$. — On a donné cette formule au corps résultant de l'action de l'ammoniaque sur l'azotate de sarcine et d'argent. C'est un précipité floconneux ayant l'aspect d'une gelée.

Azotate de sarcine et d'argent, $C^{10}H^4Az^4O^2.AzAgO^6$. — Quand, à une solution ammoniacale d'hypoxanthine, on ajoute de l'azotate d'argent, on a un précipité gélatineux incolore, combinaison d'*hypoxanthine* et d'*oxyde d'argent*. Ce corps étant dissous dans l'acide azotique bouillant, il se sépare, après refroidissement, un sédiment blanc cristallin, composé de prismes microscopiques séparés ou réunis en étoiles, répondant à la formule $C^{10}H^4Az^4O^2.AzAgO^6$. Ils sont solubles dans 4960 parties d'acide azotique froid, de densité 1,1, et moins solubles encore quand l'acide contient de l'azotate d'argent en dissolution (Neubauer). L'ammoniaque les transforme en sarcine diargentique.

Le *sublimé* donne avec la sarcine un précipité soluble dans l'acide chlorhydrique.

SULFO-URÉE ET SÉLÉNIO-URÉE

Dans l'urée, l'oxygène étant remplacé par du soufre ou par du sélénium, on a une urée sulfurée, dite *sulfo-urée*, ou une urée séléniée, dite *sélénio-urée*. On va étudier ces deux urées et les principaux corps qui en dérivent.

SULFO-URÉE.

Éq... $C^2H^4Az^2S^2$.

At... $CH^4Az^2S = CS\begin{cases}AzH^2\\AzH^2\end{cases}$.

SYN. — *Sulfocarbamide, Urée sulfurée, Thiourée.*

La sulfo-urée ou sulfocarbamide est comparable en tous points à l'urée. Comme l'urée ordinaire, elle donne des dérivés par substitution de différents

composés complexes, réels ou hypothétiques, selon le point de vue auquel on se place, à un ou plusieurs équivalents d'hydrogène.

Formation. — Elle se forme : 1° par action de la chaleur sur le sulfocyanate d'ammoniaque, son isomère (Reynolds). On maintient le sulfocyanate d'ammoniaque fondu pendant quelques heures :

$$C^2Az.AzH^4.S^2 = C^2H^4Az^2S^2.$$

On fait cristalliser le résultat de la fusion dans l'eau ou dans l'alcool absolu.

2° On sature une solution de cyanamide dans l'éther par l'hydrogène sulfuré (Baumann), et, de préférence, après l'avoir additionnée de quelques gouttes d'ammoniaque :

$$C^2Az.AzH^2 + H^2S^2 = C^2H^4Az^2S^2.$$

3° On abandonne, pendant un jour, une solution concentrée de cyanamide avec du sulfure d'ammonium en excès.

4° On traite de l'acide persulfocyanique par de l'iodure de phosphore et de l'eau, ou par l'étain et l'acide chlorhydrique (Glutz) :

$$C^4H^2Az^2S^6 + H^2 = C^2H^4Az^2S^2 + C^2S^4.$$

5° L'oxysulfure de carbone et le gaz ammoniac forment, par leur combinaison, de l'oxysulfocarbamate d'ammoniaque, transformable à son tour en urée par simple élimination d'hydrogène sulfuré :

$$C^2O^2S^2AzH^3.AzH^3 - H^2S^2 = C^2H^4Az^2O^2.$$

Cette transformation est nette, surtout en présence des oxydes métalliques.

Mais, par la simple évaporation à chaud de la solution aqueuse du sel, on obtient une matière cristalline, formée d'urée ordinaire comme produit principal, mélangée avec une dose notable d'urée sulfurée :

$$C^2O^2S^2AzH^3.AzH^3 - H^2O^2 = C^2H^4Az^2S^2.$$

On trouve, de plus, un peu de sulfocyanate d'ammoniaque; ce dernier corps dérive, comme on le sait, de son isomère l'urée sulfurée, quand elle est soumise à l'influence de la chaleur.

L'urée sulfurée est formée ici en même temps que l'urée ordinaire, soit en raison de l'existence de deux oxysulfocarbamates isomères, produits simultanément dans la réaction de l'ammoniaque sur l'oxysulfure de carbone, tels que :

$$C^2O^2AzH(H^2S^2).AzH^3 \text{ et } C^2S^2AzH(H^2O^2).AzH^3;$$

soit en raison de deux réactions simultanées, résultant de la multiplicité des points d'attaque d'un seul et même oxysulfocarbamate, lequel perdrait tantôt

de l'eau, tantôt de l'hydrogène sulfuré (M. Berthelot, *Compt. rend. de l'Ac. des sc.*, t. XCIV, p. 1069; 17 avril 1882).

Préparation. — 1° Quand on prépare la sulfo-urée avec le sulfocyanate d'ammoniaque par action de la chaleur, la transformation est toujours très incomplète. Le rendement atteint seulement 20 pour 100 du chiffre théorique; car, à la température où l'urée sulfurée se forme, elle régénère du sulfocyanate. Il s'établit donc un équilibre; de plus, vers 160 degrés, la sulfo-urée se décompose en dithiocarbonate d'ammoniaque et sulfocyanate de guanidine (Delitsch, Volhard).

2° On la prépare en employant le premier procédé de formation indiqué plus haut (Reynols).

3° On prépare du sulfocyanate de potasse impur d'après le procédé de Millon : on fait un mélange de 15 volumes d'ammoniaque ordinaire, 2 volumes de sulfure de carbone et 15 volumes d'alcool; après vingt-quatre heures de contact, on distille les deux tiers du liquide, on évapore le résidu jusqu'au point où il y aurait cristallisation, et l'on chauffe rapidement le résidu; l'opération est arrêtée quand la masse, devenue brune, se boursoufle et commence à dégager des vapeurs blanches. On verse alors de l'eau froide dans le produit chaud tant que cette addition détermine une ébullition, et on laisse refroidir; la sulfo-urée impure se dépose; on la sépare de l'eau mère, on la lave à l'alcool froid et on la fait recristalliser dans l'eau. Des eaux mères, on peut retirer de nouvelle sulfo-urée (Claus).

Cette dernière sulfo-urée est impure; on la purifie facilement en additionnant sa solution concentrée et chaude d'acide acétique. Par refroidissement, elle se sépare purifiée.

4° On peut la préparer par le second procédé de formation.

Propriétés. — Longues aiguilles soyeuses, ou prismes rhombiques, épais et courts. Ces cristaux fondent à 149 degrés (Fittig), 172 degrés (Claus), 167 degrés (Blankenhorn). Ces différents points de fusion deviennent identiques quand on détermine le point de fusion de la sulfo-urée, après qu'elle a déjà été fondue : dans ce dernier cas, elle fond à 149 degrés (Prœtorius). Sa densité varie de 1,406 à 1,450 (Schrœder). Elle est assez facilement soluble dans l'eau : à la température ordinaire, 1 partie se dissout dans 11 parties d'eau. Elle est moins soluble dans l'alcool; elle est presque insoluble dans l'alcool absolu froid et dans l'éther.

La sulfo-urée, chauffée à 140 degrés avec de l'eau, se transforme en sulfocyanate d'ammoniaque. Cette même transformation se produit facilement par action d'un éther nitré sur la sulfo-urée (Claus). Dans les mêmes conditions, l'urée ordinaire n'est pas modifiée.

Chauffée seule pendant plusieurs heures à 160-170 degrés, la sulfo-urée se transforme en sulfocyanate d'ammoniaque (Volhard). Chauffée longtemps à une température un peu plus élevée, soit à 170-180 degrés, la sulfo-urée se décompose en sulfoguanidine et sulfocarbonate d'ammoniaque :

$$5C^2H^4Az^2S^2 = 2C^2H^5Az^3.C^2AzHS^2 + C^2(AzH^4)^2S^6.$$

Au-dessus de 170-180 degrés, la sulfo-urée produit les mêmes corps que le sulfocyanate d'ammoniaque; elle donne les composés suivants : sulfocyanate de guanidine, acides thioprussiamiques, mellon, hydromellon, sulfure de carbone, etc. (Delitsch, Claus, Volhard).

Le courant électrique traversant une solution de sulfo-urée, légèrement acidulée par l'acide sulfurique, la colore en brun et donne de l'acide cyanhydrique et de l'ammoniaque (Mulder, Roorda, Smit).

L'acide azotique bouillant la détruit.

Le permanganate de potasse, en solution acide, en sépare du soufre; en solution alcaline, il y a formation d'acide sulfurique et dégagement d'azote.

L'acide hypochloreux sépare du soufre, l'oxyde presque aussitôt, donne de l'eau et du cyanamide ; tant que toute la sulfo-urée n'est pas détruite, le liquide reste incolore; à ce moment, il se colore et dégage un gaz. Les hypochlorites alcalins mettent de l'azote en liberté. L'acide azoteux, en solution dans l'eau ou dans l'alcool, la transforme aussitôt en sulfocyanate d'ammoniaque, qu'il décompose ensuite en azote, oxyde azotique et persulfocyanogène (Claus).

Chauffée en tube, à 100 degrés, avec de la potasse, elle donne $C^2O^4.AzH^3.H^2S^2$, et du sulfocyanate de potasse.

Il est facile de priver la sulfo-urée du soufre qu'elle contient; c'est ainsi qu'une solution ammoniacale d'azotate d'argent en sépare le soufre à l'état de sulfure d'argent, en formant de l'urée :

$$C^2H^4Az^2S^2 + Ag^2O^2 = Ag^2S^2 + C^2H^4Az^2O^2.$$

L'oxyde de mercure, à froid, la décompose avec formation de cyanamide :

$$C^2H^4Az^2S^2 + Hg^2O^2 = C^2Ag.AzH^2 + Hg^2S^2 + H^2O^2.$$

L'oxyde de plomb agit de même.

Cette formation de cyanamide s'effectue avec l'oxyde de mercure, quand il est parfaitement exempt d'alcali et n'est pas employé en excès. Si l'on ne prend pas ces précautions, il se forme du dicyanodiamide $C^4Az^4H^4$.

La sulfo-urée peut s'unir directement au brome ou au chlore, aux éthers iodhydriques ou bromhydriques, et aux chlorures des radicaux acides en formant ainsi des sulfines (Claus).

Une solution alcoolique d'iode transforme la sulfo-urée en iodhydrate d'éthylguanidine :

$$3C^2H^4Az^2S^2 + 2C^4H^6O^2 + I^2 = 2C^2H^4(C^4H^5)Az^3.HI + C^2S^4 + S^2 + 2H^2O^2.$$

Sous l'influence d'une douce chaleur, elle donne, avec l'anhydride acétique, de l'acétylsulfo-urée, et avec le chlorure benzoïque, de la benzoylsulfo-urée; avec l'acide chloracétique, une réaction énergique donne de l'eau et du chlorhydrate de déhydracétylsulfo-urée.

Le chlorure d'éthoxalyle réagit, à froid, sur la sulfo-urée; la réaction est

énergique, il se dégage de l'acide chlorhydrique et de l'oxyde de carbone, et il se forme un corps qui est peut-être du sulfoallophanate d'éthyle (B. Peitzsch).

L'urée argentique réagit presque instantanément sur une solution aqueuse de sulfo-urée, en donnant du sulfure d'argent, du cyanamide et de l'urée :

$$C^2H^2Ag^2Az^2O^2 + C^2H^4Az^2S^2 = \underbrace{C^2Az^2H^2}_{\text{Cyanamide.}} + C^2H^4Az^2O^2 + Ag^2S^2.$$

Nous ne croyons pas devoir développer davantage les réactions de la sulfo-urée, car nous examinerons en détail les principaux corps qui en dérivent sous l'influence des différents composés chimiques.

Nous dirons simplement quelques mots du dosage de la sulfo-urée.

Titrage de la sulfo-urée. — Ce titrage est basé sur la facilité avec laquelle le nitrate d'argent ammoniacal enlève, à froid, le soufre à la sulfo-urée. On peut procéder volumétriquement : on ajoute de l'ammoniaque au liquide contenant de la sulfo-urée, puis, peu à peu, une solution titrée d'azotate d'argent. Le sulfure d'argent précipite immédiatement, et si l'on plonge de temps en temps dans le liquide une bande de papier à filtrer et qu'on touche le bord aqueux de la tache avec une solution ammoniacale d'azotate d'argent, il se formera une tache brune ou noire tant qu'il restera de la sulfo-urée non décomposée. A la fin, la teinte sera jaunâtre, mais il est, en tous cas, facile de saisir la limite de la réaction (Volhard).

COMBINAISONS DE LA SULFO-URÉE AVEC LES HALOGÈNES

Chlorure de sulfo-urée, $(C^2H^4Az^2S^2)^2Cl^2$. — Ce corps répond peut-être à la formule $C^2H^3ClAz^2S^2$. Il se forme quand on fait agir du chlore sur une solution concentrée de sulfo-urée dans l'alcool (Claus). Il est en cristaux facilement solubles dans l'eau et dans l'alcool, mais solubles en se décomposant avec perte de soufre. Il est insoluble dans l'éther.

Bromure de sulfo-urée, $(C^2H^4Az^2S^2)^2Br^2$. — On a les mêmes doutes sur la formule de ce corps que sur celle du composé chloré ; la formule est peut-être $C^2H^3BrAz^2S^2$. Il se prépare en ajoutant goutte à goutte 1 molécule de brome à 1 molécule de sulfo-urée en solution alcoolique concentrée (Claus).

Cristaux solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther. L'hydrogène naissant, dégagé par l'amalgame de sodium, régénère la sulfo-urée.

L'eau décompose ce bromure en soufre, urée sulfurée, acide bromhydrique et cyanamide ou dicyanamide :

$$(C^2H^4Az^2S^2)^2Br^2 = C^2H^4Az^2S^2 + S^2 + C^2Az.AzH^2 + 2HBr.$$

De la solution aqueuse, si l'on ajoute du brome tant qu'il y a décoloration, on peut retirer de l'urée :

$$C^2S^2AzH^4 + 4\,Br^2 + 4\,H^2O^2 = S^2H^2O^8 + 8\,HBr + C^2O^2Az^2H^4$$

(Gowan, *Journ. für prakt. Chem.* [4], t. XXXVI, p. 216; *Bull. chimiq.*, t. XLIX, p. 130).

COMBINAISONS DE LA SULFO-URÉE AVEC LES ACIDES — SELS DE SULFO-URÉE

La sulfo-urée forme des sels avec les acides. Le nitrate s'obtient par combinaison directe; les chlorhydrate et iodhydrate ont été obtenus par voie indirecte. Elle forme facilement des sels doubles.

Azotate, $C^2H^4Az^2S^2.AzHO^6$. — A une solution saturée de sulfo-urée, on ajoute, en évitant toute élévation de température, de l'acide azotique à 1,25. L'azotate se précipite sous forme de beaux cristaux (Reinolds).

Sel instable, se décomposant parfois avec explosion quand on le sèche dans le vide.

Chlorhydrate, $C^2H^4Az^2S^2.HCl$. — Ce composé ne se forme pas par action directe de l'acide sur la sulfo-urée, mais on obtient un chlorure double par action du chlorure stanneux sur une solution chlorhydrique de sulfo-urée; du sel double formé, on sépare l'étain par l'acide sulfhydrique. Ce sel cristallise mal (Glutz).

Iodure, $C^2H^4Az^2S^2.HI$. — Sels en cristaux tabulaires.

COMBINAISONS AVEC LES OXYDES MÉTALLIQUES

Les plus importantes sont les combinaisons avec le mercure et avec l'argent.

Le composé $2\,C^2H^4Az^2S^2.3\,Hg^2O^2 + 3\,H^2O^2$ précipite quand, à une solution peu concentrée de sulfo-urée, on ajoute du nitrate de mercure aussi neutre que possible.

Ce composé est cristallisable, et décomposable par l'eau.

Avec l'azotate d'argent, on obtient $(C^2H^4Az^2S^2)^2Ag^2O^2 + 4\,H^2O^2$, quand on met ce sel et la sulfo-urée en présence d'un peu d'acide azotique libre.

Composé cristallisant en aiguilles, et très instable.

COMBINAISONS AVEC LES SELS

Comme les composés précédents, ces combinaisons ont été étudiées spécialement par Maly, Reynolds, Claus, Nencki et Prœtorius.

Le *composé formé avec le chlorure de zinc :* $2\,C^2H^4Az^2S^2.Zu^2Cl^2$, est en prismes, assez solubles dans l'eau.

Le *composé formé avec le sulfate de cadmium :* $2\,C^2H^4Az^2S^2.S^2Cd^2O^8$, est en prismes courts et épais.

On a obtenu encore les composés suivants :

$4\,C^2H^4Az^2S^2.Hg^2Cl^2$, qui se présente en cristaux assez solubles dans l'eau.

$C^2H^4Az^2S^2.Hg^2I^2$ a également été préparé. $C^2H^4Az^2S^2.Hg^2(C^2Az)^2$ est en aiguilles, donnant, quand on les fait bouillir dans de l'eau, du sulfure de mercure, de l'acide cyanhydrique et du dicyanamide :

$$C^2H^4Az^2S^2.Hg^2(C^2Az)^2 = Hg^2S^2 + 2\,C^2AzH + C^2Az.AzH^2.$$

Le *composé formé avec le chlorure de plomb*, $2\,C^2H^4Az^2S^2.Pb^2Cl^2$, est un corps en aiguilles cristallines.

$C^2H^4Az^2S^2.S^2Tl^2O^8$ est cristallisé en aiguilles, peu solubles dans l'eau, presque insolubles dans l'alcool. Ce composé est stable.

$2\,C^2H^4Az^2S^2.PtCl^2.HCl$ est obtenu au moyen de la sulfo-urée et du chlorure de platine neutre. C'est un volumineux précipité cristallin, rouge, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il se décompose à l'air humide.

$2\,C^2H^4Az^2S^2.PtCl^4$ ne se forme point dans des conditions régulières, mais paraît s'obtenir accidentellement. Prismes jaune-paille, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

$2\,C^2H^4Az^2S^2.S^2Cu^2O^8$ est en aiguilles ou prismes incolores.

$2\,C^2H^4Az^2S^2.AgCl$ est en cristaux fins, solubles dans l'acide chlorhydrique.

$6\,C^2H^4Az^2S^2.C^4Ag^2O^8$ a également été obtenu.

$2\,C^2H^4Az^2S^2.AuCl$ est en cristaux monocliniques.

COMBINAISONS AVEC LES COMPOSÉS CARBONÉS

On peut avoir des produits d'addition ou des produits de substitution. Les produits d'addition qui ont été étudiés sont surtout ceux qui résultent de la combinaison de la sulfo-urée avec les éthers iodhydriques et bromhydriques, avec les chlorures de radicaux d'acides, avec les éthers acétiques chlorés, etc.

La formation des différents produits d'addition de la sulfo-urée se conçoit facilement quand on remarque que S^2, en atomes S, bien qu'ordinairement bivalent, peut se conduire comme quadrivalent. Ce qu'on sait des sulfines dispense de s'arrêter davantage à cette idée.

Sulfo-urée et éther méthyliodhydrique, $C^2H^4Az^2S^2.C^2H^3I$. — On a représenté ce corps en atomes par la formule de constitution $IC(AzH^2)^2S.CH^3$; il est peut-être plus simple de supposer à la sulfo-urée la formule :

$$CS\underset{\Delta}{} \begin{cases} AzH^2 \\ AzH^2. \end{cases}$$

S se conduisant comme bivalent mais étant tétravalent, la formule de constitution de ce composé devient :

$$CS\begin{matrix}\diagup AzH^2 \\ \diagdown AzH^2,\end{matrix} \quad \text{et celle des composés similaires :} \quad CS\begin{matrix}\diagup AzH^2 \\ \diagdown AzH^2.\end{matrix}$$
$$\wedge \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \wedge$$
$$CH^3I \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad RI$$

La sulfo-urée et l'iodure de méthyle se combinent à la longue à froid, et la combinaison s'effectue totalement (Bernthsen, Klinger).

Ce corps cristallise en prismes, fusibles à 117 degrés, facilement solubles dans l'eau et dans l'alcool. L'oxyde d'argent en sépare l'iode et donne un composé basique :

$$C^2H^4Az^2S^2.C^2H^3I + AgHO^2 = AgI + C^2H^4Az^2S^2.C^2H^3.O^2H.$$

L'oxyde de mercure agit aussi à froid, en formant un précipité floconneux, qui, chauffé avec de l'iodure mercurique, a donné du sulfure de méthyle en même temps que du cyanamide.

La base $C^2H^4Az^2S^2.C^2H^3.O^2H$ donne, avec l'acide chlorhydrique :

$$C^2H^4Az^2S^2.C^2H^3.O^2H + HCl = H^2O^2 + C^2H^4Az^2S^2.C^2H^3Cl.$$

Le chloroplatinate $(C^2H^4Az^2S^2.C^2H^3Cl)^2PtCl^4 + H^2O^2$ est cristallisable.

TRICHLOROMÉTHYLSULFONYLSULFO-URÉE.

At... $CSAz^2H^3(CCl^3.SO^2)$.

On fait réagir 1 molécule de chlorure trichlorométhylsulfonique et 2 molécules de sulfo-urée. Du dichlorure de disulfo-urée prend naissance, et les eaux mères renferment le corps ici indiqué.

Le point de fusion n'a pas été indiqué exactement (Gowan, *Bull. chimiq.*, t. XLIX, p. 131).

DISULFO-URÉE DITRICHLOROMÉTHYLSULFONYLE.

At... $(CSAz^2H^4)^2(CCl^3.SO^2)^2$.

Ce corps résulte d'une double décomposition entre le dichlorure de disulfo-urée et le trichlorométhylsulfinate d'ammoniaque en solution aqueuse. Il cristallise dans l'alcool en fines aiguilles, groupées en étoiles et fusibles à 124-125 degrés.

TRICHLOROMÉTHYLSULFINATE DE SULFO-URÉE.

At... $(CSAz^2H^4)CCl^3.SO^2H$.

On mélange des solutions alcooliques de sulfinate d'ammoniaque et de sulfo-urée à poids moléculaires égaux, puis on ajoute un léger excès d'acide chlorhydrique.

Cristaux prismatiques solubles dans l'alcool et dans l'éther, fusibles, en se décomposant, à 139 degrés.

SULFO-URÉE ET ÉTHER ÉTHYLIODHYDRIQUE, $C^2H^4Az^2S^2.C^4H^5I$. — Ce composé se prépare comme le précédent (Claus, *Ber. der deut. Chem. Gesell.*, t. VIII, p. 41; Bernthsen, Klinger, *ibid.*, t. XI). Il cristallise mal, et présente les mêmes réactions que le dérivé méthylé. Son chloroplatinate, anhydre à 100 degrés, cristallise en tables rhombiques.

Le composé $2C^2H^4Az^2S^2.C^4H^5I$, auquel, en atomes, on peut supposer la constitution:

$$\begin{array}{l} CS \begin{cases} AzH^2 \\ AzH^2 \\ C^2H^5 \end{cases} \\ \quad\ \ I \\ CS \begin{cases} AzH^2 \\ AzH^2, \end{cases} \end{array}$$

est plus stable que, éq. $C^2H^4Az^2S^2.C^4H^5I$.

On peut, sans crainte de décomposition, le faire recristalliser dans l'alcool. L'eau bouillante le décompose à la longue; la potasse le décompose facilement avec formation d'un corps sulfuré à odeur désagréable (Claus).

SULFO-URÉE ET ÉTHER ÉTHYLBROMHYDRIQUE, $C^2H^4Az^2S^2.C^4H^5Br$. — Les deux corps se combinent en les chauffant à 100 degrés, en présence d'alcool (Claus).

Petites tables hexagonales, abandonnant déjà à 100 degrés un composé sulfuré.

SULFO-URÉE ET CHLORURE ACÉTIQUE, $C^2H^4Az^2S^2.C^4H^3ClO^2$. — Ce composé s'obtient quand on fait réagir à 40 degrés la sulfo-urée et le chlorure acétique (Claus). Il est soluble dans l'alcool. Quand on chauffe cette dissolution, on le décompose, mais il ne se forme pas d'acétylsulfo-urée. La sulfo-urée et l'acide monochloracétique peuvent être combinés, de même que la sulfo-urée et l'acide trichloracétique (Claus, *Ber. der deut. Chem. Gesell.*, t. IX, p. 228).

SULFO-URÉE ET ÉTHER ÉTHYLOXALIQUE, $2C^2H^4Az^2S^2.C^4(C^4H^5)^2O^8$. — On obtient ce produit par la combinaison des deux corps à la température ordinaire (Nencki).

Cristaux monocliniques, rapidement décomposés par l'eau bouillante. L'am-

moniaque les décompose, et réagissant sur l'éther oxalique, donne de l'oxamide et de l'alcool. Chauffé à 150 degrés, il fond en se décomposant.

D'autres produits d'addition se forment encore, mais dans des conditions complexes. Ils ne répondent point à une addition simple ; on ne peut les considérer davantage comme des produits de substitution simple. Nous indiquerons ici comme exemple de ce mode d'action les réactions suivantes, étudiées par Nencki et Sieber (*Jour. für prakt. Chem.* [2], t. XXV, p. 72; *Bull. de la Soc. chim.*, t. XXXVI, p. 316).

Acétylacétate d'éthyle et sulfo-urée. — La sulfo-urée se dissout à chaud dans l'acétylacétate d'éthyle ; l'addition d'eau précipite de cette dissolution un corps cristallin, qui a pour formule $C^{10}H^6Az^2O^2S^2$. Ce corps est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool, et presque insoluble dans l'éther. Il se dissout fort bien dans les alcalis, d'où il est reprécipité par les acides.

Sa solution aqueuse chaude donne avec le nitrate d'argent un précipité jaune, amorphe, ayant pour formule $C^{10}H^4Az^2O^2S^2Ag^2$.

Les auteurs admettent que la réaction s'est produite selon l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{12}H^{10}O^6}_{\text{Acétylacétate d'éthyle.}} + C^2H^4Az^2S^2 = H^2O^2 + C^4H^6O^2 + C^{10}H^6Az^2O^2S^2.$$

Nencki et Sieber considèrent ce corps comme un sulfo-uréide méthylacétylénocarbonique.

Acide bibromopyruvique et sulfo-urée. — Quand on chauffe, au bain-marie, de la sulfo-urée et de l'acide dibromopyruvique en solution concentrée, il se dépose du soufre, et la solution filtrée abandonne par refroidissement le bromhydrate de l'acide sulfuvinurique $C^8H^4Az^2S^2O^4.HBr$, qu'on purifie par cristallisation dans l'acide bromhydrique, puis qu'on décompose par un alcali. Il donne ainsi un acide nommé *acide sulfuvinurique*, qui est cristallin, incolore, composé d'aiguilles orthorhombiques peu solubles dans l'eau et dans l'alcool, presque insolubles dans l'éther. Il réduit à froid les solutions alcalines de cuivre et colore en violet le perchlorure de fer. C'est un acide monobasique donnant des sels bien cristallisés avec les bases ; inversement, avec les acides bromhydrique et azotique, il donne aussi des cristaux. Les auteurs l'envisagent comme un isomère d'un acide encore inconnu, l'acide sulfobarbiturique.

URÉE SULFOPHOSPHORÉE.

On peut supposer dans la sulfo-urée un Az remplacé par du phosphore, ce qui donnerait une urée sulfo-phosphorée. De cette urée dérive le composé suivant :

Éq... $C^{20}H^{20}AzPS^2$.

At... $C^{10}H^{20}AzPS = CS\left\langle\begin{matrix}P(C^2H^5)^2 \\ Az(C^2H^5)(C^2H^5).\end{matrix}\right.$

Ce composé a été obtenu par Hofmann en mettant en présence l'essence de moutarde allylique, la triéthylphosphine et de l'éther.

Il cristallise dans l'éther en grands prismes monocliniques fusibles à 68 degrés.

Chauffé, il se décompose en sulfure de triéthylphosphine $P(C^4H^5)^3S^2$ et isocyanate d'allyle :

$$C^{20}H^{20}AzPS^2 = P(C^4H^5)^3S^2 + C^2Az.C^6H^5.$$

Cette urée phosphorée et sulfurée donne un *chloroplatinate :*

$$(C^{20}H^{30}AzPS^2.HCl)^2PtCl^4.$$

C'est un précipité, constitué par des petits cristaux en écailles, jaune clair, fusibles dans l'eau bouillante en une huile jaune.

SULFO-URÉES COMPOSÉES

La division des sulfo-urées composées est comparable à celle des urées composées, ce qui nous dispense de longs développements.

On peut admettre simplement trois grands groupes :

A. Sulfo-urées alcooliques ou phénoliques ;

B. Sulfo-urées dans lesquelles l'hydrogène est remplacé par un résidu d'acide. Ces sulfo-urées sont comparables aux uréides ;

C. Sulfo-urées dans lesquelles l'hydrogène est remplacé par un ou plusieurs résidus mixtes.

SULFO-URÉES ALCOOLIQUES OU PHÉNOLIQUES.

Théoriquement, il peut y avoir remplacement de 1, 2, 3 ou 4 équivalents d'hydrogène de la sulfo-urée.

Ces sulfo-urées ont aussi été qualifiées alkylsulfo-urées.

Il ne sera point parlé ici des sulfo-urées phénoliques.

I. — **Urées monosubstituées.**

La première sulfo-urée monosubstituée a été découverte en 1834 par Dumas et Pelouze : c'est l'allylsulfo-urée ou thiosinnamine. Elle a été étudiée surtout par Will en 1844, et pendant longtemps elle fut la seule sulfo-urée monosubstituée connue. Le nom de thiosinnamine donné à cette urée substituée fut ensuite appliqué à tout le groupe des urées analogues. En 1858, Hofmann

obtint la phénylsulfo-urée; puis, dix ans plus tard, il prépara un certain nombre de ces composés.

Formation. — 1° Fixation de l'ammoniaque sur les sulfocarbimides alcooliques ou phénoliques. R étant le radical alcoolique, la formule générale de formation est :

$$C^2AzRS^2 + AzH^3 = C^2H^3RAz^2S^2.$$

2° Fixation de l'hydrogène sulfuré sur les cyanamides monoalcooliques ou phénoliques :

$$C^2Az.AzHR + H^2S^2 = C^2H^3RAz^2S^2.$$

3° Transformation moléculaire, sous l'influence de la chaleur, des sulfocyanates d'alcalis primaires :

$$C^2AzHS^2.AzH^2R = C^2H^3RAz^2S^2.$$

4° On peut dans certains cas chauffer directement l'amine primaire et le sulfocyanate d'ammoniaque.

5° Action des amines primaires sur les éthers sulfocarbamiques :

$$\underbrace{C^6H^7AzO^2S^2}_{\text{Sulfocarbamate d'éthyle.}} + AzH^2R = C^2H^3RAz^2S^2 + \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}}$$

Avec le thiosulfocarbamate d'éthyle, on aura :

$$C^6H^7AzS^4 + AzH^2R = C^2H^3RAz^2S^2 + \underbrace{C^4H^6S^2}_{\text{Mercaptan.}}$$

6° On peut faire agir un sulfocarbamate substitué sur l'ammoniaque :

$$C^6H^6RAzS^2O^2 + AzH^3 = C^2H^3RAz^2S^2 + C^4H^6O^2.$$

7° On décompose par la chaleur un thiosulfocarbamate d'amine :

$$C^2H^5Az^2RS^4 = H^2S^2 + C^2H^3RAz^2S^2.$$

Propriétés. — Ces corps sont cristallisables et ont des propriétés basiques faibles.

L'acide phosphorique anhydre ou l'acide chlorhydrique les décomposent en régénérant probablement des sulfocarbimides.

Les acides étendus les hydratent, et cette fixation d'eau les transforme en ammoniaque, amine primaire, gaz carbonique et gaz sulfhydrique.

Les alcalis peuvent entraîner ou la même décomposition ou une décomposition moins profonde. Les oxydes de plomb et d'argent, en vertu de leur affinité spéciale pour le soufre, ont été employés souvent pour décomposer les sulfo-

urées substituées. L'action peut être variable avec la température et le dissolvant, eau ou alcool. Quand il se forme un cyanamide monosubstitué, il peut, sous l'influence de la chaleur seule, à 100 degrés, se transformer en composé condensé, c'est-à-dire en tricyanamide ou mélamine substituée :

$$3\, C^2Az.AzHR = \underbrace{C^6Az^6H^3R^3}_{\text{Mélamine trisubstituée}}.$$

(Voy. à ce sujet Hofmann, *Bull. de la Soc. chim.*, t. XIII, p. 512, t. XIV, p. 161 ; Will, *Ann. der Chem. u. Phar.*, t. LII, p. 1.)

MÉTHYLSULFO-URÉE.

Éq... $C^4H^6Az^2S^2 = C^2H^3(C^2H^3)Az^2S^2$.

At... $C^2H^6Az^2S = CH^3(CH^3)Az^2S = CS\begin{cases} AzH^2 \\ AzH.CH^3 \end{cases}$.

L'iodhydrate est en grands cristaux plats, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, fusibles au-dessous de 100 degrés, donnant avec l'azotate d'argent un précipité d'iodure et une combinaison argentique de la méthylsulfo-urée. L'oxyde d'argent donne de l'iode et du méthylcyanamide.

ÉTHYLSULFO-URÉE.

Éq... $C^6H^8Az^2S^2 = C^2H^3(C^4H^5)Az^2S^2$.

At... $C^3H^8Az^2S = CH^3(C^2H^5)Az^2S$.

Cette urée composée a été obtenue par Hofmann en traitant l'essence de moutarde éthylique par l'ammoniaque alcoolique.

Aiguilles, assez solubles dans l'eau, fusibles à 100 degrés, décomposées en solution aqueuse ou alcoolique par l'oxyde de plomb ou de mercure, en donnant de la triéthylmélamine et du soufre.

ISOPROPYLSULFO-URÉE.

Éq... $C^8H^{10}Az^2S^2$.

At... $CS\begin{cases} AzH^2 \\ AzH.C^3H^7 \end{cases}$.

Elle se forme par action de l'ammoniaque aqueuse sur l'isopropylsénévol (Jahn).

Lamelles, fusibles à 157 degrés.

BUTYLSULFO-URÉES.

Éq... $C^{10}H^{12}Az^2S^2$.
At... $C^5H^{12}Az^2S$.

Le butyle normal donne une urée en cristaux fusibles à 79 degrés.
L'isobutyle donne une urée en cristaux fusibles à 93°,5.
Le butyle secondaire donne une urée en cristaux fusibles à 133 degrés.
Le butyle tertiaire donne une urée en grands cristaux prismatiques brillants, fusibles à 165 degrés en se décomposant partiellement.

BUTYLSULFO-URÉE TERTIAIRE.

At... $CS\left\langle\begin{matrix}AzH^2.\\ AzH.C(CH^3)^3.\end{matrix}\right.$

S'obtient par action de l'ammoniaque aqueuse sur l'isosulfocyanate de butyle tertiaire (Rudnew).

ISOAMYLSULFO-URÉE.

Éq... $C^{12}H^{14}Az^2S^2$.
At... $C^6H^{14}Az^2S$.

Corps en cristaux monocliniques.

HEXYLSULFO-URÉE.

Éq... $C^{14}H^{16}Az^2S^2$.
At... $CS\left\langle\begin{matrix}AzH^2\\ AzH.C^6H^{13}.\end{matrix}\right.$

Elle se forme par action de l'ammoniaque alcoolique sur l'isosulfocyanate d'hexyle normal.
Cristaux lamellaires, brillants, fusibles à 83 degrés.

OCTYLSULFO-URÉE.

Éq... $C^{18}H^{20}Az^2S^2$.
At... $C^9H^{20}Az^2S$.

Cette urée composée est obtenue avec l'octyle secondaire. Elle est en cristaux plats, fusibles à 112°,5, presque insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

ALLYLSULFO-URÉE.

Éq... $C^8H^8Az^2S^2$.
At... $C^4H^8Az^2S = CS\langle^{AzH.C^3H^5}_{AzH^2}$.

Syn. — *Thiosinamine.*

On maintient longtemps en contact de l'essence de moutarde allylique avec de l'ammoniaque aqueuse (Dumas, Pelouze).

Cristaux monocliniques (Schabus, Berthelot, Luca), cristaux rhombiques (Keferstein, Müller), fusibles à 74 degrés, assez solubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Cette urée se combine directement avec les acides, les sels, les haloïdes, le cyanogène et les éthers iodhydriques.

Traitée par l'oxyde de mercure ou l'oxyde de plomb, elle est décomposée en hydrogène sulfuré et sinamine ou allylcyanamide.

Combinaisons avec les halogènes.

Bromure, $C^8H^8Az^2S^2.Br^2$. — Il se forme par action du brome sur une solution alcoolique de thiosinamine (Maly).

Prismes jaunâtres à 6 pans, fusibles à 146-147 degrés, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Par action du chlorure d'argent, il échange un seul équivalent de brome contre un équivalent de chlore, tandis que l'oxyde d'argent lui enlève ses deux équivalents de brome.

Il donne, avec le chlorure de platine, un chloroplatinate, en fines houppes cristallines, soyeuses, d'un jaune orangé.

Avec l'oxyde d'argent humide, on peut obtenir le *bromoxyde de thiosamine*, $C^8H^8Az^2S^2Br.O^2H$, corps à réaction fortement alcaline.

Le *chlorobromure*, $C^8H^8Az^2S^2.BrCl$, est en aiguilles fusibles à 129-130 degrés, très solubles dans l'eau. Le bromochloroplatinate est en lamelles orangées, brillantes, à peine solubles dans l'alcool bouillant.

Le *chlorobromo-bromoaurate*, $C^8H^8Az^2S^2.BrCl.Au^2Br^3$, est un précipité cristallin rouge pourpre foncé. Il se forme quand on mélange le bibromure et le chlorure d'or.

Iodure, $C^8H^8Az^2S^2.I^2$. — Cet iodure est en cristaux presque incolores, fusibles et se décomposant à 90 degrés, solubles dans l'eau et dans l'alcool (Maly). Traité par le chlorure d'argent, il donne du *chloro-iodure*, $C^8H^8Az^4S^2.ICl$, en petits cristaux solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Cyanure, $C^8H^8Az^2S^2(C^2Az^2)^2$. — On fait réagir le cyanogène sur une solution alcoolique de thiosinamine (Maly).

Cristaux plats, jaune d'or, se décomposant à leur température de fusion, insolubles dans l'eau et assez solubles dans l'alcool bouillant.

L'acide sulfurique concentré le décompose en ammoniaque et oxalylthiosinamine.

Quand on traite par le cyanure d'argent l'iodure de thiosinamine, on obtient une combinaison d'iodo-cyanure et de cyanure d'argent, $C^8H^8Az^2S^2.I.C^2Az.C^2AzAg$ (Maly), qui est une poudre jaune blanchâtre, insoluble dans l'eau.

Sels.

Chlorhydrate, $C^8H^8Az^2S^2.2\,HCl$. — Cette formule est douteuse. Il semble se former quand on fait absorber du gaz chlorhydrique à de la thiosinamine sèche (Will).

Chlorure de mercure et de thiosinamine, $C^8H^8Az^2S^2.2\,Hg^2Cl^2$. — Précipité caséeux soluble dans l'acide acétique.

Chloroplatinate $(C^8H^8Az^2S^2.HCl)^2PtCl^4$. — Précipité cristallin.

Combinaison avec l'azotate d'argent, $C^8H^8Az^2S^2.AgAzO^6$. — Précipité blanc; par ébullition dans l'eau, il abandonne du sulfure d'argent (Löwig, Weidmann).

Le *chlorure éthylique*, $C^8H^8Az^2S^2.C^4H^5Cl$, n'est point cristallisable; c'est un liquide épais, dont le sel de platine est jaune.

L'*iodure*, $C^8H^8Az^2S^2.C^4H^5I$, s'obtient en évaporant une solution alcoolique de thiosinamine et d'éther éthyliodhydrique (Maly, Weltzien).

Grands cristaux fusibles à 72 degrés, solubles en toutes proportions dans l'eau, très solubles dans l'alcool et dans l'éther.

L'iodure d'isoamylthiosinamine, $C^8H^8Az^2S^2.C^{10}H^{11}I$, est en grands cristaux hygrométriques.

A la thiosinamine se rattache l'*éthylallylsulfo-urée*,

$$C^{12}H^{12}Az^2S^2 = C^2H^2(C^4H^5)(C^6H^5)Az^2S^2,$$

qui s'obtient quand on fait réagir l'essence de moutarde allylique et l'éthylamine (Hinterberger).

C'est un corps sirupeux, se décomposant quand on le chauffe avec l'oxyde de plomb en sulfure de plomb et éthylallylcyanamide.

Le chloroplatinate est en cristaux jaune clair, très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

CHLORALLYLSULFO-URÉE.

Éq... $C^8H^7ClAz^2S^2$.
At... $C^4H^7ClAz^2S = CS \langle {}^{AzH(C^3H^4Cl)}_{AzH^2}$.

On traite par l'ammoniaque l'essence de moutarde chloroallylique (Henry). Cristaux fusibles à 90-91 degrés.

BROMALLYLSULFO-URÉE.

Éq... $C^8H^7BrAz^2S^2$.
At... $C^4H^7BrAz^2S = CS \langle {}^{AzH(C^3H^4Br)}_{AzH^2}$.

Corps fusible à 110-111 degrés.

CROTONYLSULFO-URÉE.

Éq... $C^{10}H^{10}Az^2S^2$.
At... $C^5H^{10}Az^2S = CS \langle {}^{AzH(C^4H^7)}_{AzH^2}$.

On fait réagir l'essence de moutarde crotonique et l'ammoniaque (Hofmann). Cristaux fusibles à 85 degrés.

ANGELYSULFO-URÉE.

Éq... $C^{12}H^{12}Az^2S^2$.
At... $C^6H^{12}Az^2S = CS \langle {}^{AzH.C^5H^9}_{AzH^2}$.

On fait réagir l'essence de moutarde angélique et l'ammoniaque à 100 degrés (Hofmann).
Aiguilles fusibles à 103 degrés.

OXALYLTHIOSINAMINE.

Éq... $C^{12}H^6Az^2S^2O^4$.
At... $C^6H^6Az^2SO^2 = CS \langle {}^{AzH——CO}_{AzH(C^3H^5)—CO}$.

Nous rapprochons ce corps de la thiosinamine; en réalité, c'est un uréide.

Pour l'obtenir, on chauffe le cyanure avec de l'acide sulfurique étendu (Maly) :

$$C^8H^8Az^2S^2(C^2Az)^2 + 2H^2O^2 + S^2H^2O^8 = S^2(AzH^4)^2O^8 + C^{12}H^6Az^2S^2O^4.$$

Propriétés. — Aiguilles jaune-citron, fusibles à 89-90 degrés, moyennement solubles dans l'eau froide, facilement solubles dans l'eau bouillante, dans l'alcool et dans l'éther.

Par ébullition avec l'eau de baryte, il donne de l'acide oxalique et de la thiosinamine.

Chauffé avec l'azotate d'argent, il donne du sulfure d'argent et un précipité, combinaison argentique d'allyloxalylurée ; un excès d'azotate d'argent forme de l'allylurée.

GUANYLSULFO-URÉE.

Éq... $C^4H^6Az^4S^2$.

At... $AzH^2.CS.AzH.C\begin{cases}{/\!/}AzH \\ AzH^2\end{cases}$.

Cette urée composée se forme :

1° Quand on chauffe à 110 degrés le chlorosulfure de carbone et la sulfo-urée ;

2° Par action à 100 degrés du chlorure phosphorique sur la sulfo-urée ;

3° Par action de HS sur la guanylurée ;

4° Par action à 60-70 degrés d'une solution saturée d'acide sulfhydrique sur le dicyanamide.

Préparation. — On chauffe pendant cinq ou six heures, à 100 degrés, 1 molécule de perchlorure de phosphore et 3 molécules de sulfo-urée. La formule suivante représente la réaction :

$$3C^2H^4Az^2S^2 + PCl^5 = C^2H^4Az^2S^2.HCl + C^4H^6Az^4S^2.HCl + PS^2Cl^3.$$

On laisse refroidir et on traite par le sulfure de carbone les produits de la réaction ; finalement, on dissout le résidu dans l'eau froide. Le liquide étant concentré fortement, des cristaux de chlorhydrate de sulfo-urée se déposent. On sépare les eaux mères, on les neutralise par l'ammoniaque ou l'eau de baryte ; elles sont alors filtrées et additionnées à chaud d'acide oxalique en excès. Par le refroidissement, l'oxalate de guanylsulfo-urée se sépare en cristaux ; on en dégage la guanylsulfo-urée au moyen de l'eau de baryte.

Propriétés. — Cristaux clinorhombiques peu solubles dans l'eau et dans l'alcool à froid.

Composé peu stable sous l'influence de la chaleur ; car, à 100 degrés, il se transforme en sulfocyanate de guanidine.

La solution d'un sel d'argent agit sur cette urée composée comme sur beaucoup de sulfo-urées, elle lui enlève son soufre; on a :

$$C^4H^6Az^4S^2 = H^2S^2 + \underbrace{C^4H^4Az^4}_{\text{Dicyano-diamide}}.$$

Comme on l'a vu, lors de la préparation, la guanylsulfo-urée se combine aux acides et donne des sels définis. Les principaux sont les suivants :

Chlorhydrate, $C^4H^6Az^4S^2.HCl$. — Cristaux orthorhombiques, facilement solubles dans l'alcool et dans l'eau.

Chloroplatinate. — Le chlorure platinique précipite la solution de chlorhydrate. Le précipité est amorphe.

Oxalate, $(C^4H^6Az^4S^2)^2C^4H^2O^8 + 2H^2O^2$. — Sel utilisé dans la préparation de la guanylsulfo-urée. Il est en petits cristaux à peu près insolubles dans l'eau aussi bien à froid qu'à chaud, solubles dans les acides et dans les alcalis. Bien que présentant la constitution d'un sel neutre, il est acide au tournesol.

Chauffé à 100 degrés, il perd ses 2 molécules d'eau.

II. — Sulfo-urées bisubstituées.

La formule générale de ces sulfo-urées composées est $C^2H^2RRAz^2S^2$.

Les formules de constitution peuvent être :

$$[At... \quad CS\begin{cases}AzHR\\AzHR,\end{cases} \quad \text{ou} \quad CS\begin{cases}AzRR\\AzH^2,\end{cases} \quad \text{ou} \quad CS\begin{cases}AzR^2\\AzH^2.\end{cases}$$

Mais les deux R peuvent être différents.

La dibenzoylsulfo-urée est la seule urée bisubstituée répondant à la formule $CS\begin{cases}AzR^2\\AzH^2.\end{cases}$

Formation. — 1° On combine une amine primaire et le sulfocarbimide

$$C^2AzRS^2 + AzH^2R = C^2H^2R^2Az^2S^2,$$
$$\text{ou} \quad C^2AzRS^2 + AzH^2R' = C^2H^2RR'Az^2S^2$$

(voy., à ce sujet, Weith, *Deut. chem. Gesell.*, t. VIII, 1523);

2° Par les amines primaires et le sulfure de carbone (Laurent, Hofmann) :

$$C^2S^4 + 2AzH^2R = C^2H^2R^2Az^2S^2 + 2HS.$$

Les amines de la série grasse donnent un produit intermédiaire qui a été isolé; c'est un sel d'amine et d'un acide thiocarbamique substitué, qui perd de l'hydrogène sulfuré à 100 degrés. Ce produit intermédiaire semble ne point se former avec les amines aromatiques;

3° Par le chlorosulfure de carbone et une amine primaire en excès (Rathke):

$$C^2S^2Cl^2 + 4AzH^2R = C^2H^2R^2Az^2S^2 + 4(AzH^2R.HCl);$$

4° Par fixation d'hydrogène sulfuré sur les carbodiimides bisubstitués (Weith).

5° Les guanidines triphénoliques, chauffées avec du sulfure de carbone, donnent des sulfo-urées diphénoliques et un sulfocarbimide phénolique (Hobrecker).

6° Les sulfo-urées bisubstituées, auxquelles on a attribué la formule de constitution atom. $CS\begin{cases}AzR^2\\AzH^2\end{cases}$, sont celles qui se produisent par la transformation moléculaire des sulfocyanates des amines secondaires.

Propriétés. — Ces sulfo-urées cristallisent ordinairement bien.

L'acide phosphorique anhydre et l'acide chlorhydrique concentré les décomposent en monoamine primaire et sulfocarbimide monosubstitué.

L'eau à chaud, les acides étendus à chaud mieux, que l'eau, les dédoublent après hydratation en gaz carbonique, ammoniaque, hydrogène sulfuré et monoamine secondaire.

La potasse leur enlève leur soufre à la température du bain-marie.

L'oxyde de mercure, à même température, agit plus activement.

L'oxygène remplace le soufre et la sulfo-urée est transformée en urée (Hofmann).

DIMÉTHYLSULFO-URÉE.

Éq... $C^6H^8Az^2S^2 = C^2H^2(C^2H^3)^2Az^2S^2$.

At... $CS\begin{cases}AzH.CH^3\\AzH.CH^3.\end{cases}$

Cette urée se forme quand on fait réagir le méthylsénévol sur une solution alcoolique de méthylamine.

C'est un liquide sirupeux, incolore et incristallisable (Andreasch).

DIÉTHYLSULFO-URÉE.

Éq... $C^{10}H^{12}Az^2S^2 = C^2H^2(C^4H^5)^2Az^2S^2$.

At... $C^5H^{12}Az^2S = CS\begin{cases}AzH(C^2H^5)\\AzH(C^2H^5).\end{cases}$

Formation. — Elle se forme par réaction de l'essence de moutarde éthylique et de l'éthylamine; ou en chauffant à 110-120 degrés avec de l'alcool le chlorhydrate de l'acide éthylsulfocarbamique (Hofmann).

Propriétés. — Cristaux fusibles à 77 degrés; distillés avec de l'anhydride phosphorique, ils donnent de l'essence de moutarde éthylique et de l'éthylamine. L'iode, agissant sur sa solution alcoolique bouillante, précipite du soufre, régénère de la sulfo-urée, mais pas d'essence de moutarde éthylique (Rudnew).

L'oxyde de mercure la transforme en diéthylurée; quand on le fait agir en présence d'éthylamine, on obtient de la triéthylguanidine (Hofmann).

MÉTHYLÉTHYLSULFO-URÉE.

Éq... $C^8H^{10}Az^2S^2$.

Elle résulte de l'action de la méthylamine sur l'essence de moutarde éthylique, et est en cristaux, fusibles à 54 degrés.

D'après la formule de constitution qui lui a été attribuée, cette urée doit donner comme produits de décomposition de la méthylamine et de l'éthylamine.

DIBUTYLSULFO-URÉE.

Éq... $C^{18}H^{20}Az^2S^2$.

At... $C^9H^{20}Az^2S = CS\begin{cases}AzH.C(CH^3)^3\\AzH.C(CH^3)^3\end{cases}$.

Cette urée butylique tertiaire composée se forme au moyen de la triméthylcarbinamine et de l'isosulfocyanate de butyle tertiaire (Rudnew).

Elle cristallise dans l'alcool en petites aiguilles, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther, fusibles à 162 degrés.

DIHEXYLSULFO-URÉE.

Éq... $C^2S^2(AzH.C^{12}H^{13})^2$.

At... $CS(AzH.C^6H^{13})^2$.

Cette urée résulte de l'action de la chaleur sur l'hexylsulfocarbamate d'hexylamine. Dans cette réaction, de l'acide sulfhydrique se dégage, et l'on fait cristalliser le résidu dans l'alcool.

Lamelles brillantes, fusibles à 40 degrés (Frentzel).

III. — **Sulfo-urées trisubstituées et tétrasubstituées.**

Triéthylsulfo-urée, $C^2H(C^4H^5)^3Az^2S^2$. — Elle se forme en faisant réagir l'éthylsénévol et la diéthylamine.

Elle se forme en même temps que d'autres corps lorsqu'on traite un mélange de mono et de diéthylamine par le sulfure de carbone, qu'on distille

le sulfure de carbone en excès et qu'on traite la liqueur par un mélange de lessive de soude et de sulfate de cuivre. Dans ces conditions, il se produit de l'essence de moutarde, et la diéthylamine n'est point attaquée. En reprenant le résidu par l'éther et en épuisant plusieurs fois, l'auteur a isolé un composé huileux se prenant rapidement en une masse de cristaux blancs. Ces cristaux sont de la triéthylsulfo-urée. Elle est presque insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther, bout à 205 degrés (non corrigé), et fond à 26 degrés.

Chauffée avec de l'acide phosphorique anhydre, elle donne de l'éther isosulfocyanique.

La lessive de soude ne l'attaque pas, même à chaud, mais la potasse fondante la décompose en mono et diéthylamine.

Elle présente une réaction nettement alcaline (Grodzki, *Bull. chim.*, t. XXXVII, p. 317; *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XIV, p. 2754).

Tétréthylsulfo-urée, $C^2(C^4H^5)Az^2S^2$.

Formation. — On chauffe en tube, au bain-marie, de l'éther éthyliodhydrique et de la triéthylsulfo-urée.

Préparation. — Après avoir fait agir la chaleur sur le contenu des tubes, on a une masse cristalline qu'on traite par la soude. La tétréthylsulfo-urée se sépare sous forme d'un liquide incolore.

Propriétés. — C'est un liquide épais, bouillant à 216 degrés (non corrigé). A 15 degrés, la densité est 0,9345. Il est insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'éther, l'alcool et les acides, et chasse l'ammoniaque de ses sels. L'acide phosphorique anhydre et la soude ne la décomposent pas même à chaud; la fusion avec la potasse donne de la diéthylamine. L'acide nitrique fumant ne l'attaque pas à froid; à chaud, même au bout de plusieurs heures, l'attaque est incomplète (Grodzki, *Bull. chim.*, *loc. cit.*; *Ber.*, *ibid.*).

SULFO-URÉES COMPOSÉES D'ALCOOLS POLYATOMIQUES.

ÉTHYLÈNE SULFO-URÉE.

$$\text{Éq}\ldots\ C^6H^6Az^2S^2 = C^2H^2(C^4H^4)Az^2S^2.$$
$$\text{At}\ldots\ C^3H^6Az^2S = CS\left\langle\begin{matrix}AzH\\AzH\end{matrix}\right\rangle C^2H^4.$$

On fait bouillir de l'éthylène-diamine et du sulfure de carbone avec de l'eau (Hofmann) :

$$C^4H^4(AzH^3)^2 + C^2S^4 = C^2H^2(C^4H^4)Az^2S^2 + H^2S^2.$$

On fond du sulfocyanate d'étylène-diamine (Hofmann) :

$$C^4H^4(AzH^2)^2(C^2AzHS^2)^2 = C^2Az.AzH^4.S^2 + C^2H^2(C^4H^4)Az^2S^2.$$

Cristaux prismatiques, fusibles à 194 degrés, facilement solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'éther.

Goût très amer.

Elle ne se combine pas aux acides, mais donne, avec les sels, des sels doubles. Elle forme, avec le sublimé, un composé dont la formule est :

$$2\,C^6H^6Az^2S^2.3\,Hg^2Cl^2.$$

Le chlorure de platine donne un précipité jaune clair, amorphe :

$$2\,C^6H^6Az^2S^2.PtCl^4.$$

Le chloroplatinate, $(C^6H^6Az^2S^2.HCl)^2PtCl^4$, est en longues aiguilles cristallines, très peu solubles.

SULFO-URÉES DÉRIVÉES DES ALDÉHYDES.

On pourrait étudier les sulfo-urées dérivées des aldéhydes avec les sulfo-urées à radicaux d'alcools ou de phénols diatomiques.

ÉTHYLÈNE SULFO-URÉE.

Éq... $C^6H^6Az^2S^2$.

At... $C^3H^6Az^2S = CS\left\langle\begin{matrix}AzH\\AzH\end{matrix}\right\rangle CH.CH^3$.

On la prépare en chauffant de la sulfo-urée avec de l'aldéhyde bien sèche; on chauffe à 100 degrés (Reynolds) :

$$C^2H^4Az^2S^2 + C^4H^4O^2 = H^2O^2 + C^2H^2.C^4H^4.Az^2S^2.$$

On précipite le produit de la réaction par un mélange d'alcool et d'eau. Le précipité est séparé, lavé à l'alcool froid, et purifié par recristallisation dans l'alcool.

Propriétés. — L'éthylidène sulfo-urée se dépose en grains cristallins presque insolubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'éther et dans l'alcool froid, plus solubles à chaud.

L'eau bouillante la dédouble en aldéhyde et sulfo-urée; en même temps un peu de sulfo-urée se transforme en sulfocyanate d'ammoniaque.

Elle se combine aux chlorures aurique et platinique.

Ces combinaisons sont à étudier.

DIÉTHYLIDÈNE SULFO-URÉE.

Éq... $C^{10}H^8Az^2S^2$.
At... $C^5H^8Az^2S$.

On n'a pas obtenu la diéthylidène-sulfo-urée, mais sa combinaison avec l'ammoniaque, $C^{10}H^8Az^2S^2.AzH^3$, dont la formule de constitution en atomes serait $CS\left\langle \begin{matrix} Az(CH.CH^3)'' \\ Az(CH.CH^3)'' \end{matrix} \right. + AzH^3$.

Formation. — On fait réagir une solution aqueuse de sulfo-urée sur de l'aldéhyde ammoniaque (Nencki) :

$$C^2H^4Az^2S^2 + 2(C^4H^4O^2AzH^3) = C^{10}H^8Az^2S^2 + AzH^3 + 2H^2O^2 \text{ ou } C^{10}H^{11}Az^3S^2 + 2H^2O^2.$$

Préparation. — On chauffe une solution aqueuse et concentrée de sulfo-urée avec de l'aldéhydate d'ammoniaque. Quand la solution commence à bouillir, elle se transforme en une bouillie cristalline. On arrête alors la chauffe, on lave ces cristaux à l'eau et on les purifie en les faisant recristalliser dans de l'alcool à 90 degrés, qui les dissout à l'ébullition à la condition d'employer une très grande quantité d'alcool.

Propriétés. — Petites aiguilles cristallines, fusibles à 180 degrés, douées d'une saveur amère très marquée. Elles sont presque insolubles dans l'eau froide, un peu solubles dans l'eau bouillante, insolubles dans l'alcool et dans l'éther à froid, un peu solubles dans l'alcool bouillant, mais moins cependant que dans l'eau bouillante.

L'eau, à l'ébullition, dédouble peu à peu cette urée en aldéhyde, ammoniaque et sulfo-urée; les acides étendus agissent de même, mais bien plus rapidement.

ŒNANTHODISULFO-URÉE.

Éq... $C^{18}H^{20}Az^4S^4$.
At... $C^9H^{20}Az^4S^2 = \left. \begin{matrix} AzH^2.CS.AzH \\ AzH^2.CS.AzH \end{matrix} \right\rangle C^7H^{14}$.

On mélange une solution alcoolique de sulfo-urée à de l'œnanthol additionné de quelques gouttes d'acide chlorhydrique (Schiff).

Elle est décomposée par l'acide chlorhydrique en chlorure d'ammonium et essence de moutarde œnanthylénique $(C^2AzS^2)^2C^{14}H^{14}$.

SULFO-URÉES A RADICAUX ACIDES OU SULFO-URÉIDES.

Tout ce qui a été dit des uréides peut être répété à propos des sulfo-uréides. La classification des uréides est applicable aux sulfo-uréides. La notion de fonction, fonction simple ou fonction complexe, suffit pour déterminer la place qu'il convient d'assigner à chaque corps.

ACÉTYLSULFO-URÉE.

Éq... $C^6H^6Az^2S^2O^2 = C^2H^3(C^4H^3O^2)Az^2S^2$.
At... $C^3H^6Az^2SO = CH^3(C^2H^3O)Az^2S$.

Formation. — Le sulfo-uréide se forme : 1° quand on chauffe la sulfo-urée avec de l'anhydride acétique (Nencki). La dissolution se fait facilement, et par le refroidissement on a une masse cristalline jaune qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante;

2° Quand on mélange du cyanamide, de l'acide thiacétique et de l'alcool absolu (Prœtorius) ;

3° Par action du gaz ammoniac sur l'acétylsulfo-carbimide.

L'action de l'ammoniac doit être ménagée (P. Miquel).

Le composé obtenu a la formule de l'acétylsulfo-urée, mais paraît se décomposer facilement.

Propriétés. — Prismes incolores, fusibles à 165 degrés, très solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Sa solution aqueuse est neutre. Elle se combine à 2 molécules d'acide; son *chloroplatinate* est cristallin et peu soluble.

Chauffée avec du cyanure de mercure, elle donne du sulfure de mercure, de l'acétylurée et de l'acide cyanhydrique.

ACIDE SULFOCITRACONURIQUE.

Éq... $C^{12}H^8Az^2S^2O^6$.
At... $C^6H^8Az^2SO^3 = CS\begin{cases}AzH.CO.C^3H^4.COOH\\AzH^2\end{cases}$.

On chauffe à 130 degrés de la sulfo-urée et de l'aldéhyde citraconique (Pike). On lave à l'eau froide le produit de la réaction, et on le purifie par cristallisation dans l'eau bouillante.

C'est une poudre cristalline, blanche, fusible à 220-223 degrés, mais en se décomposant.

ACIDE SULFOSUCCINURIQUE.

Éq... $C^{10}H^8Az^2S^2O^6$.
At... $C^5H^8Az^2SO^3 = CS \begin{cases} Az.CO.C^2H^4.COOH \\ AzH^2. \end{cases}$

On chauffe à 140 degrés de l'acide succinique anhydre et de la sulfo-urée (Pike).

Le produit de la réaction est lavé à l'alcool et repris par l'acide acétique à chaud ou par l'eau bouillante, dans laquelle il cristallise par le refroidissement.

Poudre jaunâtre cristalline, formée de petites écailles fusibles à 210°,5-211 degrés, insolubles dans l'alcool, l'éther et le sulfure de carbone, à peine solubles dans l'eau et dans l'acide acétique à froid.

Les alcalis dédoublent cet uréide à l'ébullition en acide succinique et sulfo-urée, puis en les produits de la décomposition de la sulfo-urée.

OXALYL-ALLYLSULFO-URÉE.

Syn. — *Oxalylthiosinamine.*

Il en a déjà été parlé à la suite de la thiosinamine.

SULFO-URÉES A RADICAUX A FONCTION MIXTE.

Méthyloxalylsulfo-urée ou *acide méthylthioparabanique*, $C^8H^4Az^2S^2O^4$. — On fait agir le cyanogène sur une solution alcoolique de méthyl-sulfo-urée, et on traite le produit ainsi formé par l'acide chlorhydrique à chaud:

$$C^2H^3(C^2H^3)Az^2S^2 + C^4Az^2 = C^2H(C^2H^3.C^2AzH.C^2AzH)Az^2S^2.$$
$$C^2H(C^2H^3.C^2AzH.C^2AzH)Az^2S^2 + 2H^2O^2 + 2HCl =$$
$$2AzH^4Cl + C^2H(C^2H^3.C^2O^2.C^2O^2)Az^2S^2.$$

Corps en cristaux solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, fusibles à 105 degrés. Avec l'azotate d'argent, il donne de l'acide méthylparabanique.

Diméthyloxalylsulfo-urée ou *acide diméthylthioparabanique* ou *thiocholestrophane*, $C^{10}H^6Az^2S^2O^4$. — Même procédé de préparation que le composé précédent en partant de la diméthylsulfo-urée.

Lamelles jaunes, hexagonales, assez solubles dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther, fusibles à 112°,5, sublimables à peu près sans altération, et transformées par action de l'azotate d'argent à froid en acide diméthylparabanique ou cholestrophane (Andreasch).

SULFO-URÉIDES DE RADICAUX A FONCTION COMPLEXE.

De même que l'urée donne des uréides avec les acides à fonction complexe, de même la sulfo-urée donne des composés qui leur sont à tous les points de vue comparables.

GLYCOLYLSULFO-URÉE.

Éq... $C^6H^4Az^2S^2O^2$.
At... $C^3H^4Az^2SO$.

Syn. — *Thiohydantoïne, Sulfohydantoïne, Déhydracétylsulfo-urée.*

Les chimistes, qui admettent le radical glycolyle, ont appelé cet uréide déhydracétylsulfo-urée, tandis que Volhard et Maly le nomment glycolylsulfo-urée.

On a donné à cet uréide deux formules atomiques de constitution différente:

$$CS\begin{cases} AzH - CH^2 \\ \quad\;\; | \\ AzH - CO \end{cases} \quad \text{et} \quad AzH = C\begin{cases} S \text{———} CH^2 \\ \qquad\;\; | \\ AzH - CO. \end{cases}$$

Formation. — On fait réagir à chaud l'acide monochloroacétique sur la sulfo-urée (Volhard, Maly) :

$$C^4H^3ClO^4 + C^2H^4Az^2S^2 = C^2H^2(C^4H^2O^2)Az^2S^2.HCl + H^2O^2.$$

On fait réagir, à la température ordinaire, mieux à chaud, l'éther monochloroacétique sur la sulfo-urée, ou la monochloracétamine sur la sulfo-urée (Mulder) :

$$C^4H^2(AzH^2)ClO^2 + C^2H^4Az^2S^2 = C^2H^2(C^4H^2O^2)Az^2S^2 + AzH^4Cl.$$

On évapore l'acide thioglycollique et une solution aqueuse de cyanamide (Andreasch) :

$$C^4H^4S^2O^4 + C^2Az.AzH^2 = C^6H^4Az^2S^2O^2 + H^2O^2.$$

Préparation. — On chauffe un mélange d'acide chloroacétique et de sulfo-urée dans l'alcool (Claesson). Du chlorhydrate formé on dégage l'urée composée par addition d'ammoniaque.

Quand on chauffe un mélange de molécules égales d'acide monochloracétique et d'urée sulfurée, la réaction est vive et la masse se solidifie. On reprend par l'eau le produit de la réaction. On le purifie par cristallisation dans l'eau. De ce chlorhydrate purifié on dégage la base par les alcalis.

On peut la faire cristalliser par dissolution dans l'eau bouillante et refroidissement de cette solution.

Propriétés. — La sulfo-hydantoïne se sépare de sa solution dans l'eau bouillante en aiguilles prismatiques minces et incolores, très solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'eau froide, presque insolubles dans l'alcool et dans l'éther. Chauffée, elle se décompose vers 200 degrés avant de fondre.

Mise en suspension dans l'eau, elle est décomposée par le chlore en acide chlorhydrique, acide acétique, acide sulfurique et urée (Claus). Quand on dirige un courant de chlore à travers une solution de sulfo-hydantoïne refroidie, il se forme un précipité floconneux, qui ne renferme pas de chlore, et qui est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; les alcalis le dissolvent en le décomposant (Kramps).

Si l'on ajoute du brome à la solution de sulfo-hydantoïne dans l'acide chlorhydrique étendu, et qu'on attende quelques heures, il se forme un précipité. Si l'on sépare ce précipité, qui, du reste, se forme en quantité faible, le liquide filtré laisse déposer peu à peu des cristaux auxquels l'analyse assigne la formule de la bibromo-sulfo-hydantoïne, $C^6H^2Br^2Az^2S^2O^2$.

Chauffée avec les acides étendus, la sulfo-hydantoïne se dédouble en ammoniaque et glycolylsulfocarbimide ou essence de moutarde acétique.

Ni l'oxyde de mercure, ni l'oxyde de plomb, ne lui enlèvent de soufre.

Chauffée avec du bromure d'éthyle et de l'alcool à 140 degrés, elle donne :

$$C^6H^4Az^2S^2O^2 + 2C^4H^6O^2 + C^4H^5Br = \underbrace{C^2S^2.AzC^2H^2.C^2O^4.C^4H^5}_{\text{Éther acétique de l'essence de moutarde éthylique.}} + C^8H^{10}O^2 + AzH^4Br.$$

Cette urée composée se combine facilement aux acides et aux sels.

Sels.

Chlorhydrate, $C^6H^4Az^2S^2O^2.HCl$. — Ce sel cristallise en prismes, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et insolubles dans l'éther. Chauffé suffisamment, il fond, mais en se décomposant. L'acide sulfurique en dégage à froid l'acide chlorhydrique; le nitrate d'argent en précipite le chlore en totalité, ce qui démontre que ce sel est bien un chlorhydrate. Avec le chlorure de platine, il donne un chloroplatinate.

Chloroplatinate, $(C^6H^4Az^2S^2O^2.HCl)^2PtCl^4$. — Cristaux plats, anhydres, ayant la forme de fer de lance (Volhard).

Chloraurate. — Sel cristallisable.

Combinaison argentique, $C^6H^2Ag^2Az^2S^2O^2$. — Ce composé argentique a été obtenu par Andreasch (*Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XII, p. 972).

Dérivés de la sulfo-hydantoïne.

Sulfo-hydantoïne dibromée, $C^{10}H^2Br^2Az^2S^2O^2$.

$$\text{En atomes : } C^5H^2Br^2Az^2SO = CS\begin{cases}AzH - CBr^2 \\ AzH - CO.\end{cases}$$

Il a été déjà dit que ce corps se forme par action du brome sur une solution chlorhydrique de sulfo-hydantoïne (Mulder, Kramps).

C'est un composé cristallin, peu stable et se décomposant à l'air humide. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide chlorhydrique, l'alcool et l'éther. Il se décompose vers 130-140 degrés, sans passer à l'état liquide.

Nitroso-hydantoïne, $C^6H^3Az^3S^2O^4$. — Ce composé nitrosé se forme par action de l'acide nitreux sur la sulfo-hydantoïne en suspension dans l'eau (Maly).

C'est une poudre lourde, jaune blanchâtre, très peu soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'alcool et dans l'éther, décomposable par la chaleur sans fondre, donnant avec les alcalis et les alcalino-terreux des composés rouges et jaunes, dont on a cherché, mais vainement, à retirer de l'acide nitroso-hydantoïque.

La nitrososulfo-hydantoïne, dissoute dans un peu d'ammoniaque, se colore par addition d'acide sulfurique en brun noir foncé.

Par ébullition avec un excès d'eau de baryte, elle se transforme en nitrosulfoglycolate de baryte et cyanamide ou dicyanamide.

Quand à une solution ammoniacale de nitrosulfo-hydantoïne on ajoute du chlorure de baryum, on précipite du *nitrosulfo-hydantoate de baryte*, $C^6H^3Az^3S^2O^4.Ba^2O^2.H^2O^2 + H^2O^2$.

Ce sel est en cristaux plats et jaunes très peu solubles dans l'eau froide. Il est peu stable; car, par action de l'eau bouillante aussi bien que par action des acides étendus, il perd une partie de sa baryte en laissant un nouveau sel, lequel est rouge.

On connaît un *composé argentique*, $C^6H^2Az^3S^2O^4.Ag.Ag^2O^2$, brun rouge foncé, insoluble dans l'eau.

Combinaisons avec l'urée. — La sulfo-hydantoïne peut se combiner à l'urée. Kramps a obtenu un *chlorhydrate de sulfo-hydantoïne et d'urée* en faisant réagir à 60-70 degrés de la chloracétylurée sur la sulfo-hydantoïne en présence d'alcool. Ce composé, $C^6H^4Az^2S^2O^2.C^2H^4Az^2O^2.HCl$, est floconneux, insoluble dans l'eau et l'alcool; décomposable par action de l'eau, en sulfo-hydantoïne et urée.

Il existe une seconde combinaison comparable à cette urée double, obtenue également par Kramps, résultant de la *combinaison de la sulfo-hydantoïne et de la diméthylurée*. Elle se forme comme la précédente, en remplaçant la

chloracétylurée par la chloracétyldiméthylurée. On chauffe à 70-80 degrés, en présence d'alcool, et on obtient le *chlorhydrate de sulfo-hydantoïne et de diméthylurée :*

$$C^{12}H^{12}Az^{4}S^{2}O^{4}.HCl = C^{6}H^{4}Az^{2}S^{2}O^{2}.C^{2}H^{2}(C^{2}H^{3})^{2}Az^{2}O^{2}.HCl.$$

C'est un composé cristallisable que l'eau décompose en chlorhydrate de sulfo-hydantoïne et en diméthylurée :

ACIDE SULFO-HYDANTOÏQUE.

$$C^{6}H^{6}Az^{2}S^{2}O^{4}.$$

Ce composé est une combinaison de sulfo-urée et d'acide acétique, les deux corps se combinant en perdant chacun 1 équivalent d'hydrogène :

$$C^{2}H^{4}Az^{2}S^{2} + C^{4}H^{4}O^{4} - H^{2} = C^{6}H^{6}Az^{2}S^{2}O^{4}.$$

Formation. — On fait réagir le monochloracétate de soude sur la sulfo-urée en solution aqueuse. Bien que les composés mis en présence soient en apparence les mêmes que ceux qui donnent naissance à la sulfo-hydantoïne, en réalité l'emploi d'un sel de soude au lieu de l'acide monochloré change complètement le résultat de la réaction. A ce titre, l'acide sulfo-hydantoïque, que nous plaçons ici parmi les dérivés de la sulfo-hydantoïne, pourrait en être séparé :

$$C^{4}H^{2}NaClO^{4} + C^{2}H^{4}Az^{2}S^{2} = NaCl + C^{2}H^{3}(C^{4}H^{3}O^{4})Az^{2}S^{2}.$$

Préparation. — On fait réagir des quantités équivalentes de monochloracétate de soude en solution aqueuse et de sulfo-urée (Maly).

Propriétés. — Poudre cristalline, très peu soluble dans l'eau, à réaction neutre, et facilement soluble dans les acides et dans les alcalis.

Sous l'influence de la chaleur, cet acide se décompose sans fondre.

Ses combinaisons avec les bases sont très instables.

Maintenu longtemps en contact avec une solution de soude caustique, ou chauffé avec du carbonate de soude, ou encore chauffé avec de l'acide chlorhydrique, l'acide sulfo-hydantoïque donne de la sulfo-hydantoïne.

ACIDE SULFO-URAMIDO-BARBITURIQUE.

Éq... $C^{10}H^{6}Az^{4}S^{2}O^{6}$.

At... $C^{5}H^{6}Az^{4}SO^{3} = CS\left\langle\begin{matrix} AzH^{2} \\ AzH(CH\left\langle\begin{matrix} CO.AzH \\ CO.AzH \end{matrix}\right\rangle CO). \end{matrix}\right.$

Formation. — Ce sulfo-uréide se forme : 1° quand on mélange de l'acide mono-bromo-barbiturique et de l'urée sulfurée :

$$C^8H^3BrAz^2O^6 + C^2H^4Az^2S^2 = C^{10}H^6Az^4S^2O^6 + HBr;$$

2° Par action du chlorure dialurique et de la sulfo-urée.

Propriétés. — Aiguilles très fines, insolubles dans l'eau froide, faiblement solubles dans l'acide chlorhydrique concentré et bouillant et facilement solubles dans l'acide sulfurique.

Chauffé à 250 degrés, cet acide abandonne de l'acide sulfhydrique.

Chauffé en présence d'eau à la température de l'ébullition avec de l'oxyde de mercure, il ne donne pas de sulfure de mercure.

Acide sulfo-pseudo-urique. — Cet acide, qui a pour formule $C^{10}H^6Az^4S^2O^6$, est peut-être identique avec l'acide sulfo-amido-barbiturique. On a nommé acide sulfo-pseudo-urique l'acide qui se forme quand on chauffe des quantités équivalentes d'alloxane et de sulfo-urée avec une solution alcoolique d'acide sulfureux en tube à 100 degrés (Nencki) :

$$C^8H^2Az^2O^8 + C^2H^4Az^2S^2 - O^2 = C^{10}H^6Az^4S^2O^6.$$

On sépare ce produit de l'uramile qui l'accompagne au moyen de l'ammoniaque concentrée, on le dissout dans une solution de soude, on le précipite par le chlorure d'ammonium, et on le fait finalement cristalliser dans de l'acide bromhydrique aqueux et concentré.

Propriétés. — Fines aiguilles, insolubles dans l'eau et dans l'ammoniaque, solubles dans l'acide bromhydrique, très solubles dans les alcalis.

Sous l'influence des réactifs ordinaires, ce corps n'abandonne pas son soufre; mais, chauffé avec la soude, il donne de l'acide sulfodialurique.

Chauffé à 160 degrés, avec de l'acide sulfurique concentré, il est transformé en acide uro-sulfinique.

Examinons les deux produits les plus importants qui dérivent de l'acide sulfo-pseudo-urique : l'acide sulfodialurique et l'acide urosulfinique.

Acide sulfodialurique, $C^8H^4Az^2S^2O^6 + 1\,1/2\ H^2O^2$. — Cette formule est douteuse. Cet acide se forme quand on chauffe de l'acide sulfo-pseudo-urique avec de la soude. On précipite le sel de soude par l'acide carbonique.

Propriétés. — Tables microscopiques soyeuses et brillantes, qui, chauffées avec de l'acide chlorhydrique, dégagent de l'hydrogène sulfuré.

Par évaporation avec l'acide azotique, on forme de l'acide nitrosobarbiturique.

ACIDE UROSULFINIQUE.

Éq... $C^{10}H^4Az^2S^2O^4$.
At... $C^5H^4Az^2SO^2$.

Préparation. — On chauffe une partie d'acide sulfo-pseudo-urique et deux parties d'acide sulfurique, à 150-160 degrés (Nencki).

Le produit de la réaction est traité par l'ammoniaque, et la solution ammoniacale est précipitée par l'acide chlorhydrique.

Le précipité est séparé, lavé et séché. Repris par une solution de potasse caustique étendue à chaud, il se dissout; et, par le refroidissement, le sel de potasse cristallise pur.

On peut faire cristalliser l'acide libre en le traitant par l'acide chlorhydrique à chaud, en refroidissant la solution et en la conservant dans un endroit frais.

Propriétés. — Cet acide est cristallisable, facilement soluble dans les alcalis et difficilement soluble dans l'acide chlorhydrique, même à chaud.

L'eau bouillante ne le décompose pas; il résiste à une température de 200 degrés en présence d'eau.

L'acide urosulfinique est un acide monobasique faible.

Le *sel de potasse,* dont on connaît les conditions de formation, cristallise en aiguilles assez peu solubles dans l'eau froide.

Éthers sulfo-allophaniques.

Éther sulfo-allophanique, $C^8H^8Az^2S^2O^4$. — On chauffe pendant longtemps, à 80-90 degrés, de l'éther éthylsulfo-chloroformique, $C^2O^2Cl(C^4H^5S^2)$ ou de l'oxychlorure de carbone et de l'éther éthylsulfhydrique $C^2O^2Cl^2$ et $C^4H^4.H^2S^2$.

C'est une poudre cristalline; ou il est en aiguilles soyeuses, fusibles en se décomposant à 180 degrés, très peu solubles dans l'eau ou l'alcool à froid, et facilement solubles dans l'alcool à chaud.

Une solution alcoolique d'ammoniaque le décompose à 100 degrés en mercaptan et biuret; la baryte le transforme en mercaptan et acide allophanique.

Avec l'aniline, on a du mercaptan et du diphénylbiuret.

Éther isosulfo-allophanique, $C^8H^8Az^2S^2O^4$. — Ce composé se forme par action du chlorure éthyloxalique sur la sulfo-urée. Les deux corps réagissent facilement l'un sur l'autre (Peitzsch):

$$C^4Cl(C^4H^5)O^6 + C^2H^4Az^2S^2 = C^8H^8Az^2S^2O^4 + HCl + C^2O^2.$$

Il cristallise dans l'alcool en prismes rhombiques.

ÉTHER DISULFO-ALLOPHANIQUE.

Éq... $C^8H^8Az^2S^4O^2$.

At... $C^4H^8Az^2S^2O = CS \begin{cases} AzH^2. \\ AzH.CO.SC^2H^5. \end{cases}$

Formation. — Cet éther se forme quand on fait réagir le sulfocyanate de potasse, de l'alcool et de l'acide chlorhydrique :

$$2\,C^2AzKS^2 + 2\,HCl + C^4H^6O^2 = C^8H^8Az^2S^4O^2 + KCl.$$

Quand, dans cette réaction, l'acide chlorhydrique est en excès, il se forme de la xanthogénamide et un peu de sulfo-uréthane (Blankenhorn).

Préparation. — On mélange peu à peu une solution alcoolique concentrée et bouillante et de l'acide chlorhydrique concentré, en quantité telle qu'il reste un peu de sulfocyanate non décomposé. Le chlorure de potassium formé est séparé, la liqueur évaporée à 1/6 environ, et, après refroidissement, des cristaux se séparent. Ces cristaux sont isolés, lavés avec un peu d'eau, comprimés entre des doubles de papier et mis à cristalliser dans un mélange éthéro-alcoolique.

Propriétés. — Petits cristaux prismatiques blanc perlé et soyeux, fusibles en se décomposant à 170-175 degrés, insolubles dans l'eau froide, légèrement solubles dans l'éther bouillant.

Chauffé, en tubes, avec de l'alcool à 160 degrés, cet éther donne du gaz carbonique, de l'oxysulfure de carbone, du sulfocyanate d'ammonium, du soufre, etc.

L'ammoniaque alcoolique, à 150 degrés, le dédouble en alcool et sulfo-urée :

$$C^8H^8Az^2S^4O^2 + 2\,AzH^3 = C^4H^6O^2 + 2\,C^2H^4Az^2S^2.$$

A froid, la solution alcoolique d'ammoniaque finit par agir en donnant de l'urée, de la sulfo-urée et du mercaptan :

$$C^8H^8Az^2S^4O^2 + 2\,AzH^3 = C^2H^4Az^2O^2 + C^2H^4Az^2S^2 + C^4H^4.H^2S^2.$$

L'hydrate de baryte le dédouble à froid, conformément à l'équation suivante :

$$C^8H^8Az^2S^4O^2 + 2\,(BaO.HO) = C^4H^4.H^2S^2 + C^2Ba^2O^6 + C^2H^4Az^2S^2.$$

Par ébullition avec l'aniline, on a :

$$C^8H^8Az^2S^4O^2 + 2\,C^{12}H^5.H^2Az = C^4H^4.H^2S^2 + C^2H^4Az^2S^2 + \underbrace{C^2H^2(C^{12}H^5)^2Az^2O^2}_{\text{Diphénylurée}}.$$

THIODICYANODIAMIDINE. — Ce corps est la guanylsulfo-urée (p. 785).

SÉLÉNIO-URÉE.

Éq... $C^2H^4Az^2Se^2$.

At... $CH^4Az^2Se = CSe\langle{}^{AzH^2}_{AzH^2}$.

De même que le soufre peut remplacer l'oxygène dans l'urée, de même on devait espérer pouvoir y remplacer le soufre par le sélénium. On devait supposer que le séléniocyanate d'ammoniaque se conduirait, sous l'influence de la chaleur, comme le fait le sulfocyanate d'ammoniaque, qui, dans ces conditions, donne de la sulfo-urée. Les premières tentatives faites dans cette voie par M. A. Verneuil ne lui donnèrent point de résultat; il obtint la sélénio-urée par un procédé différent.

Formation. — La sélénio-urée se forme quand on fait agir l'hydrogène sélénié sur le cyanamide (A. Verneuil):

$$C^2Az.AzH^2 + H^2Se^2 = C^2H^4Az^2Se^2.$$

Préparation. — On fait dissoudre le cyanamide dans l'éther, la solution étant faite avec 20 grammes de cyanamide par litre d'éther. Ce liquide absorbe complètement l'acide sélénhydrique à froid. Le rendement en urée séléniée est presque conforme au chiffre indiqué par la théorie. Quand le courant gazeux est rapide, il se dépose des cristaux au bout d'une demi-heure, et le liquide se prend en masse après quelques heures d'action, absolument comme fait la sulfo-urée dont les solutions déposent les cristaux en masse.

On filtre et on lave à l'éther; le produit lavé est dissous dans l'eau bouillante, ce qui précipite un peu de sélénium. Après deux cristallisations, la sélénio-urée cristallise tout à fait blanche et très pure.

Il convient de la soustraire à l'action de la lumière, qui la colorerait légèrement en rose.

La fixation de l'hydrogène sélénié sur le cyanamide s'effectue bien plus rapidement que celle de l'hydrogène sulfuré, qui, dans les mêmes conditions, ne donne de sulfo-urée qu'au bout de vingt-quatre heures.

Un peu d'ammoniaque facilite la formation de la sélénio-urée, qui, comme la sulfo-urée, semble ne pas se produire en solution acide.

Propriétés. — La sélénio-urée est soluble dans l'eau froide, qui, à 19 degrés, en dissout 10,70 pour 100; elle est bien plus soluble dans l'eau chaude.

L'alcool absolu, vers 18 degrés, en dissout 2,88 pour 100; et à la même température, l'éther dissout seulement 0,56 pour 100.

Chauffée rapidement, elle peut fondre sans décomposition apparente; par une élévation lente de température, elle fond vers 200 degrés, en éprouvant une décomposition profonde.

La sélénio-urée tout à fait pure est blanche, mais elle ne tarde pas à se colorer en rose faible, sous l'influence de la lumière (A. Verneuil, *Bull. chim.*, t. XLI, p. 599).

COMBINAISONS DE LA SÉLÉNIO-URÉE AVEC LES HALOGÈNES

CHLORURES.

1° On a le composé :

$$\text{Éq... } C^2H^4Az^2Se^2Cl^2 + 2C^2H^4Az^2Se^2 + H^2O^2,$$
$$\text{At... } CH^4Az^2SeCl^2 + 2CH^4Az^2Se + H^2O,$$

quand on dissout 5 grammes de sélénio-urée dans 75 grammes d'eau additionnée d'une goutte d'acide chlorhydrique; on ajoute 10 c. c. d'acide chlorhydrique; on filtre et on reçoit dans un vase plat. La liqueur se colore en jaune et laisse déposer un corps chloré en beaux cristaux bruns, présentant des reflets violets. Au bout de douze heures, le dépôt n'augmente plus: on filtre et on sèche le corps obtenu dans du papier buvard.

Le rendement répond à environ 60 pour 100 de la sélénio-urée employée.

A l'abri de l'air, ce composé ne se forme pas, comme le fait remarquer A. Verneuil.

La réaction est la suivante :

$$3C^2Az^2H^4Se^2 + 2HCl + O^2 = C^6Az^6H^{12}Se^6O^2.2HCl.$$

On obtient encore ce composé en dirigeant du chlore dans une dissolution de sélénio-urée (A. Verneuil).

La potasse, la soude, l'ammoniaque lui enlèvent l'acide chlorhydrique, mais du sélénium précipite.

Propriétés. — Cristaux brillants, violet foncé, dichroïques, car ils sont bruns par transparence et violets par réflexion, se décomposant à 100 degrés, abandonnant à 150 degrés du chlorure d'ammonium, du cyanure d'ammonium, de l'oxyde de carbone, de l'eau et du sélénium.

Corps peu soluble dans l'eau, qui, en très grand excès, en sépare du sélénium. Sa solution aqueuse, en présence d'un peu d'acide chlorhydrique, donne le composé :

$$C^2H^4Az^2Se^2Cl^2.C^2H^4Az^2Se^2.$$

La réaction des alcalis ou de l'oxyde d'argent est :

$$C^6H^{12}Az^6Se^6Cl^2 = 2C^2Se^2(AzH^2)^2 + C^2Az.AzH^2 + Se^2 + 2HCl.$$

D'après l'ensemble des réactions, et l'oxygène du composé $C^6H^{12}Az^6Se^6O^2.2HCl$

s'éliminant à l'état d'eau, on peut supposer H^2O^2 en dehors de la formule, soit $C^6H^{12}Az^6Se^6Cl^2 + H^2O^2$; mais la quantité de sélénium précipitée sous l'influence des alcalis montre que parmi les trois équivalents de sélénio-urée qui concourent à la formation du chlorhydrate, un seul a subi la fixation de l'oxygène.

2° On connaît aussi :

$$\text{Éq...}\ C^2H^4Az^2Se^2Cl^2 + C^2H^4Az^2Se^2.$$
$$\text{At...}\ CH^4Az^2SeCl^2 + CH^4Az^2Se.$$

Il a été dit ci-dessus comment il se forme. Ajoutons qu'il faut chauffer à 50 degrés, filtrer et refroidir à zéro le liquide filtré.

Corps en cristaux jaunes (Verneuil, *Bull. chim.*, t. XLIII, p. 58).

BROMURE.

$$C^2H^4Az^2Se^2Br^2 + 2C^2H^4Az^2Se^2 + H^2O^2.$$

Il se prépare comme le chlorure.

Il présente des propriétés analogues (Verneuil, *loc. cit.*, p. 58, 585, 586).

IODURE.

$$C^2H^4Az^2Se^2I^2 + 2C^2H^4Az^2Se^2.$$

L'iodure est obtenu en employant un excès d'acide iodhydrique dans une liqueur étendue ; soit : sélénio-urée, 1 partie ; eau, 120 parties ; acide iodhydrique, 5 parties. Au bout de quelques heures, on a de très beaux cristaux isolés, de couleur jaune orangé.

Il importe de remarquer que ces cristaux ne contiennent pas d'oxygène.

Si l'on emploie moins d'acide iodhydrique dans la préparation, on a des cristaux plats, jaune pâle, contenant moins d'iode que l'iodure et qui sont vraisemblablement une combinaison de l'iodure et de la sélénio-urée (Verneuil, *Bull. chim.*, t. XLIII, p. 585).

COMBINAISON AVEC L'ACIDE SULFURIQUE

$$\text{Éq...}\ C^2H^4Az^2Se^2.S^2O^8.C^2H^4Az^2Se^2 + H^2O^2.$$
$$\text{At...}\ CH^4Az^2Se.SO^4.CH^4Az^2Se + H^2O.$$

L'acide sulfurique agit comme l'acide chlorhydrique ; il donne aussi deux combinaisons.

On ajoute à une solution aqueuse saturée de sélénurée une quantité d'acide sulfurique égale à une fois et demie le poids de sélénurée qu'elle contient ; il

précipite immédiatement, quand le liquide est exposé à l'air, des cristaux rouge cinabre, à reflets bleus. Si l'on diminue la concentration du liquide, on a des cristaux d'aspects peu différents mais très pauvres en acide sulfurique. Il convient même de constater que dans les conditions indiquées ci-dessus, la proportion d'acide sulfurique est trop faible et que probablement une certaine quantité de sélénurée est entraînée. En quelques heures, ce composé se transforme dans son eau mère, sous l'influence de l'oxygène, en un corps blanc dont la composition est sensiblement :

$$C^2H^4Az^2(SO^4)^2Se^2.C^2Az^2H^4Se^2 + H^2O^2.$$

Ce même produit est obtenu plus pur en traitant le chlorhydrate d'oxytrisélénurée par l'acide sulfurique.

Le procédé de préparation est donc le suivant : 2 grammes de chlorhydrate finement pulvérisé sont mis sur un filtre et imbibés d'alcool ; on les lave avec 200 grammes d'alcool additionné au préalable de 8 grammes d'acide sulfurique, et, ce mélange étant employé vers 50 degrés, le liquide filtré laisse déposer le sel (Verneuil, *Bull. de la Soc. chim.*, t. XLIII, p. 587).

IV

NITRILE CARBAMIQUE. — CYANAMIDE

Éq... $C^2H^2Az^2$.
At... $CH^2Az^2 = CAz.AzH^2$ ou $AzC.AzH^2$.

Formule du cyanamide. — Dans les généralités on a discuté la formule de constitution du cyanamide. E. Drechsel admet, at. : $CAz^2H^2 = Az = C - AzH^2$. Il se base sur ce que le diéthylcyanamide de Schiff et Fileti, at. $CAz^2(C^2H^5)^2$, donne comme produit de la décomposition de la diéthylamine. Ce corps serait donc at. : $CAz^2(C^2H^5)^2 = Az = C - Az(C^2H^5)^2$.

On arrive du reste au même résultat par les considérations suivantes :

L'acide carbonique, éq. $C^2.H^2O^2.O^4$, donne, en remplaçant H^2O^2 par AzH^3, l'acide carbamique $C^2.AzH^3.O^4$; le carbamate d'ammoniaque $C^2.AzH^3.O^4.AzH^3$, par perte de H^2O^2, donne l'urée :

$$C^2.AzH^3.O^4.AzH^3 - H^2O^2 = \underbrace{C^2.AzH^2.O^2.AzH^2}_{\text{Urée}}.$$

Si l'on admet que dans les nitriles 2 H disparaissent du groupement amidogène AzH^2, on doit avoir :

$$\underbrace{C^2.AzH^2.O^2.AzH^2}_{\text{Urée}} - H^2O^2 = C^2.AzH^2.Az,$$

c'est-à-dire le cyanamide. Il semble, en effet, inévitable d'admettre que les 2H sont, conformément à la règle générale, enlevés au groupe amidogène AzH^2, de la fonction amide et non de la fonction alcali. Cette simple remarque entraîne a priori cette conséquence forcée que le diéthylcyanamide doit donner de la diéthylamine.

Le cyanamide devient donc le nitrile du carbamate d'ammoniaque et la notion fondamentale, qui consiste à admettre que l'acide carbonique est un acide complexe monobasique et mono-alcoolique, trouve une confirmation de plus.

Le cyanamide a été découvert par Bineau.

Formation. — 1° Le cyanamide prend naissance par action du chlorure de cyanogène gazeux sur l'ammoniaque. On dirige les deux gaz secs dans de l'éther anhydre (Cloëz, Cannizzaro) :

$$C^2AzCl + 2AzH^3 = C^2Az.AzH^2 + AzH^4Cl.$$

Le chlorure d'ammonium formé précipite; le liquide filtré est évaporé au bain-marie. Il laisse le cyanamide comme résidu.

2° Si dans cette réaction on remplace l'ammoniaque par une amine primaire, on a un cyanamide substitué :

$$C^2AzCl + 2(AzH^2R) = C^2Az.AzHR + AzH^2R.HCl.$$

3° Le cyanamide se forme aussi par action du gaz carbonique sec sur l'ammoniaque sodée AzH^2Na (Beilstein, Geuther) :

$$C^2O^4 + (AzH^2Na)^2 = 2\,NaOHO + C^2Az^2H^2.$$

Dans cette réaction, d'après Drechsel, il se formerait d'abord du carbamate de soude :

$$C^2O^4 + AzH^2Na = C^2.AzH^2Na.O^4.$$

Par perte d'eau on aurait :

$$C^2.AzH^2Na.O^4 - H^2O^2 = C^2AzNaO^2;$$

et enfin :

$$C^2AzNaO^2 + AzH^2Na = H^2O^2 + C^2Az^2Na^2.$$

4° On agite une solution alcoolique froide de sulfo-urée avec de l'oxyde mercurique récemment précipité et bien lavé. La désulfuration s'effectuant complètement, et en assez peu de temps, à la température ordinaire, on a du cyanamide (Volhard, Baumann) :

$$C^2H^4Az^2S^2 - H^2S^2 = C^2H^2Az^2.$$

5° Quand on agit sur la sulfo-urée, on peut remplacer l'oxyde mercurique par

le sublimé, l'acide plombique, le sous-acétate de plomb ou l'acide hydrochloreux (Mulder, Smit).

Reynolds avait annoncé que la sulfo-urée traitée par l'oxyde d'argent donne de l'urée ordinaire, mais, d'après Hofmann, il se passe ce qui suit : Si l'on fait digérer au bain-marie une solution aqueuse de sulfo-urée avec de l'oxyde d'argent ou de mercure jusqu'à désulfuration totale, le liquide, séparé par filtration, dépose par refroidissement des prismes blancs ou des tables quadratiques fusibles à 204 degrés. Ce corps est le dicyanamide $C^4Az^4H^4$.

On évite la formation de ce corps en opérant comme il a été dit plus haut, c'est-à-dire à froid, en solution alcoolique.

Préparation. — Pour préparer le cyanamide avec l'oxyde de mercure, on fera ce qui suit : on agitera une solution alcoolique froide de sulfo-urée avec de l'oxyde de mercure fraîchement précipité, bien lavé et additionné de quelques gouttes d'acide chlorhydrique pour saturer les traces de potasse que retient toujours cet oxyde. Il faut avoir soin de ne point ajouter d'excès d'oxyde de mercure.

La sulfo-urée perd complètement son soufre, et en peu de temps, à la température ordinaire. On obtient un cyanamide qui, en solution en présence d'un peu d'ammoniaque, précipite en jaune l'azotate d'argent. D'après Baumann, le rendement en cyanamide répond à 36 ou 38 pour 100 du poids de la sulfo-urée employée.

Volhard indique d'ajouter peu à peu l'oxyde mercurique à une solution aqueuse, presque saturée à froid de sulfo-urée. On constate sur une prise de quelques gouttes que toute la sulfo-urée est détruite, à ce qu'il ne se forme pas de précipité noir de sulfure d'argent par action du nitrate d'argent ammoniacal. Après avoir constaté qu'il ne reste plus de sulfo-urée, on filtre, on évapore rapidement à un petit volume et l'on termine la concentration dans le vide. Par l'éther, on sépare le dicyanamide insoluble. La solution éthérée laisse après évaporation du cyanamide à peu près absolument pur.

Le résidu de dicyanamide est faible, et les rendements ne sont que de 50 pour 100 environ du poids de la sulfo-urée mise en réaction.

La cause de ce faible rendement serait, d'après Engel, la formation d'un composé mercurique insoluble, résultant de l'action de l'oxyde de mercure sur le cyanamide déjà formé :

$$C^2Az^2H^2 + Hg^2O^2 = H^2O^2 + C^2Az^2Hg^2.$$

Or ce composé se forme avant que toute la sulfo-urée ait disparu. La formule de formation montre que, en évitant l'emploi d'un excès d'oxyde mercurique, on peut en augmenter le rendement.

La réaction conduit donc bien réellement à :

$$C^2H^4Az^2S^2 + Hg^2O^2 = H^2O^2 + Hg^2S^2 + C^2Az^2H^2;$$

mais il faut éviter les conditions de préparation qui, d'après Hofmann, donnent :

$$2\,C^2Az^2H^2 = \underbrace{C^4Az^4H^4}_{\text{Dicyanamide.}}.$$

Quand on dirige un courant de gaz carbonique sur AzH^2Na, l'action commence à basse température. L'ammoniaque sodée AzH^2Na fond, et bouillonne ensuite en dégageant de l'ammoniaque. Il faut alors diminuer l'intensité du courant de gaz carbonique pour que la masse ne devienne point incandescente. Quand tout est redevenu solide, la réaction est terminée, et il reste une masse rougeâtre. Elle est traitée par l'eau. On neutralise la solution par l'acide azotique qui dégage beaucoup de gaz carbonique et précipite de la silice provenant des vases où l'on a fait la réaction ; filtrée, elle donne avec l'azotate d'argent, après addition d'ammoniaque, un précipité jaune de cyanamide argentique.

(Pour les conditions de préparation, voy. Volhard, Drechsel, Baumann, Prätorius.)

Propriétés. — Cristaux incolores, fusibles à 40 degrés, facilement solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Conservé longtemps, le cyanamide se transforme peu à peu en un polymère $(C^2H^2Az^2)^n$, le *param*. Chauffé au-dessus de son point de fusion, il donne d'abord du dicyanamide et de l'ammoniaque ; à 190 degrés, il se polymérise également en donnant l'amide de l'acide cyanurique :

$$(C^2AzHO^2.AzH^3)^3 - 3\,H^2O^2 = (C^2Az^2H^2)^3.$$

Ce *cyanuramide* est aussi désigné sous le nom de *mélamine*.

Sous l'influence de l'acide azotique, le cyanamide fixe les éléments de l'eau et donne de l'urée :

$$\underbrace{C^2H^2Az^2}_{\text{Cyanamide.}} + H^2O^2 = \underbrace{C^2H^4Az^2O^2}_{\text{Urée.}}.$$

Cette réaction s'effectue bien, le cyanamide étant en solution éthérée (Cloez, Cannizzaro). En s'unissant à l'ammoniaque, le cyanamide donne une base particulière, la *guanidine*, $C^2H^5Az^3$. On obtient le chlorhydrate en chauffant le cyanamide et le chlorure d'ammonium (Erlenmeyer) :

$$C^2H^2Az^2 + AzH^4Cl = \underbrace{C^2H^5Az^3.HCl}_{\text{Chlorhydrate de guanidine.}}.$$

Le sel ammoniacal étant remplacé par un sel d'amine, on aura une *guanidine substituée.*

Chauffé avec du phénol et de l'alcool absolu, il forme du dicyandiamide (Prätorius).

Avec l'acide sulfurique, étendu de 50 pour 100 d'eau, à chaud, la plus grande partie du cyanamide donne de l'urée; en même temps il se forme de l'ammélide et de l'ammoniaque.

L'acide phosphorique se conduit de même (Baumann).

Chauffé avec l'alcool et l'acide salicylique, il donne de l'urée et de l'éther salicylique.

L'acide lactique exerce une action analogue, mais bien plus lentement. L'acide formique concentré engendre de l'urée et de l'oxyde de carbone (Prätorius).

Les acides dérivés des halogènes se combinent au cyanamide.

Le cyanamide est transformé en sulfo-urée lentement par l'acide sulfhydrique, rapidement et même violemment par le sulfhydrate d'ammoniaque; l'acide thiacétique et l'alcool donnent aussi de la sulfo-urée. L'hydrogène, dégagé par le zinc et l'acide chlorhydrique, le transforme en ammoniaque et en méthylamine (Drechsel):

$$C^2H^2Az^2 + H^2 = AzH^3 + C^2AzH,$$
$$C^2AzH + 2H^2 = C^2H^3.H^2Az.$$

Drechsel a étudié aussi l'action du nitrite de potasse; à chaud, on a la réaction suivante :

$$4C^2Az^2H^2 + 4AzKO^4 = 2C^2K^2O^6 + 4Az^2 + (C^2H^2Az^2)^2 + 2H^2O^2.$$

Avec le nitrite d'argent, on a :

$$C^2Az^2H^2 + 4AzAgO^4 = \underbrace{C^2Az.AzAg^2}_{\text{Cyanamide diargentique.}} + \underbrace{C^2AzAg.}_{\text{Cyanure d'argent.}} + AzAgO^6 + C^2O^4 + 3Az^2 + 3H^2O^2.$$

Les deux équivalents d'hydrogène du cyanamide peuvent être remplacés par des métaux ou par des radicaux d'acides ou des radicaux alcooliques.

Le sodium-cyanamide absorbe en solution aqueuse le gaz carbonique et forme un carbo-cyanamidate.

De même, le sodium-cyanamide et l'éther éthylchloroformique donnent $C^2Az^2(C^2.C^4H^5.O^4)^2$, éther dicarbomonocyanamidique.

L'éther chloracétique donne $(Az^3H^5Cg^3)C^2H^2.C^2O^4.C^4H^5$, c'est-à-dire l'éther mélidoacétique.

Les acides amidés ou alcalis acides, $C^{2n}H^{2n+1}AzO^4$, s'y combinent facilement en présence d'un peu d'ammoniaque ; c'est ainsi que la méthylglycollamine et le cyanamide donnent de la créatine.

En chauffant le cyanamide et l'éther oxalique, on a de la formomélamine, $C^6H^5(C^2HO^2)Az^6$.

Chauffé avec du chlorhydrate d'hydroxylamine, il donne du chlorhydrate d'oxyguanidine ; avec du sulfocyanate d'ammoniaque, il se forme du sulfocyanate de guanidine.

Le cyanamide se combine directement au cyanogène en donnant une poudre amorphe, jaune (Hofmann); avec l'alloxantine, il forme de l'acide iso-urique.

Par réaction sur la guanidine, il donne du diguanide, $C^4H^7Az^5$.

Il se combine au chloral et à l'aldéhyde en éliminant de l'eau.

On a indiqué encore bien d'autres réactions du cyanamide ; contentons-nous de remarquer les plus importantes, c'est-à-dire :

1° Sa transformation en son polymère ;

2° Sa conversion en urée dans les conditions indiquées plus haut ;

3° Sa transformation en sulfo-urée par addition de H^2S^2. Il convient de revenir avec détail sur cette réaction. Quand on dirige un courant de gaz sulfhydrique dans une solution de cyanamide dans l'éther anhydre, le liquide, au bout de vingt-quatre à quarante-huit heures, commence à déposer des cristaux de sulfo-urée ; une trace d'ammoniaque favorise la réaction, tandis que la présence d'acide libre la retarde. Le sulfure d'ammonium jaune réussit mieux que le gaz sulfhydrique. Au bout de vingt-quatre heures, le liquide est décoloré. On évapore à sec au bain d'eau, on reprend par l'eau, on filtre et on évapore le liquide filtré. Il reste de la sulfo-urée pure.

4° L'hydrogène naissant donne de l'ammoniaque et de la méthylamine.

5° Le nitrite de potasse réagit activement, conformément à la formule déjà donnée.

DÉRIVÉS MÉTALLIQUES DU CYANAMIDE

Le cyanamide peut donner C^2Az^2HM et $C^2Az^2M^2$, ou encore C^2Az^2M'', si l'on suppose M'' bivalent. Avec les hydrates alcalins et alcalino-terreux, en présence d'eau, on obtient uniquement les sels C^2Az^2HM. En l'absence d'eau, on a $C^2Az^2M^2$ ou C^2Az^2M''. Avec les métaux lourds, le sel qui a le plus de tendance à se former répond au remplacement de 2 H par le métal. Ce sel se forme même en présence d'eau.

Formation. — Indiquons quelques procédés généraux de formation des cyanamidates :

1° Les cyanates des métaux alcalino-terreux et de beaucoup de métaux proprement dits se décomposent par la fusion en gaz carbonique et sel de cyanamide (Drechsel) :

$$2\,C^2AzCaO^2 = C^2O^4 + C^2Az^2Ca^2.$$

2° Chauffé au rouge dans un courant d'azote, le cyanure de baryum donne un peu de cyanamidate de baryte :

$$4\,C^2AzBa + Az^2 = C^4Az^2 + 2\,C^2Az^2Ba^2.$$

3° Au rouge, le cyanure de potassium et la soude donnent :

$$2\,C^2AzK + 4\,NaHO^2 = C^2Az^2K^2 + C^2Na^2O^6 + Na^2O^2 + 2\,H^2.$$

4° On obtient un peu de cyanamidate par action de la soude caustique sur le cyanate de potasse :

$$2C^2AzKO^2 + 2NaHO^2 = C^2Az^2K^2 + C^2Na^2O^6 + H^2O^2.$$

5° Le composé sodé-dimétallique s'obtient avec le sodium-amide AzH^2Na et le cyanate de soude :

$$C^2AzNaO^2 + NaH^2Az = C^2Az^2Na^2 + H^2O^2.$$

6° En présence d'eau, on obtient les dérivés monométalliques des bases alcalines ou terreuses.

Les principaux sels sont les suivants :

Sel acide de soude, C^2Az^2HNa. — Ce sel s'obtient en versant dans une solution alcoolique d'éthylate de soude une solution de cyanamide dans l'alcool absolu :

$$C^2Az^2H^2 + C^4H^5NaO^2 = C^2Az^2HNa + C^4H^6O^2.$$

Poudre cristalline peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther.

Sous l'influence de la chaleur, il se décompose d'après l'équation suivante :

$$3(C^2Az^2HNa) = AzH^3 + 3C^2AzNa + Az^2.$$

Sel neutre de soude ou sel disodique, $C^2Az^2Na^2$. — Ce sel se forme par action du sodium-amide AzH^2Na sur le cyanate de soude. On chauffe les deux corps :

$$AzH^2Na + C^2AzNaO^2 = H^2O^2 + C^2Az^2Na^2,$$

ou en fondant le sel acide de soude et le sodium-amide :

$$C^2Az^2HNa + AzH^2Na = C^2Az^2Na^2 + AzH^3.$$

Chauffé avec du charbon, il donne du cyanure de sodium :

$$C^2Az^2Na^2 + C^2 = 2C^2AzNa.$$

Sel sodicopotassique, C^2Az^2KNa. — Ce sel s'obtient en faisant passer sur du cyanure de potassium, chauffé au rouge, de l'azote chargé de vapeurs de sodium (Drechsel) :

$$C^2AzK + Az + Na = C^2Az^2KNa.$$

Sel acide de chaux, C^2Az^2HCa. — Il s'obtient par action d'un lait de chaux sur une solution aqueuse de cyanamide.

Sel neutre de chaux, $C^2Az^2Ca^2$. — Il prend naissance par fusion du cyanate de chaux :

$$2(C^2AzCaO^2) = C^2O^4 + C^2Az^2Ca^2,$$

ou en chauffant du mélam et de la chaux (G. Meyer).

Ce sel est très stable à la chaleur, mais l'eau le décompose en sel monocalcique :

$$2(C^2Az^2Ca^2) + H^2O^2 = C^2Az^2HCa + CaHO^2.$$

En conservant longtemps une solution aqueuse concentrée de ce sel, il se sépare des aiguilles brillantes, répondant à la formule $C^2Az^2(Ca^2O^2H)^2 + 6H^2O^2$. Ce sel est difficilement soluble dans l'eau (Meyer).

Sel neutre de plomb, $C^2Az^2Pb^2$. — Il se forme quand on verse une solution de cyanamide dans une solution d'acétate de plomb additionnée d'ammoniaque.

Précipité d'abord amorphe, jaune clair, devenant cristallin et en même temps jaune-citron.

Il est facilement soluble dans les acides étendus.

Sel neutre de cuivre, $C^2Az^2Cu^2$. — On traite une solution de cyanamide par un sel de cuivre et l'on ajoute au mélange un peu de potasse.

Précipité brun noirâtre amorphe (Engel).

Sel neutre de mercure, $C^2Az^2Hg^2$. — Il se forme, quand on traite le cyanamide par du sublimé, puis par un peu de potasse. C'est un précipité blanc, soluble dans les acides étendus.

Il se forme encore par action de l'oxyde de mercure récemment précipité sur une solution de cyanamide.

Sel neutre d'argent, $C^2Az^2Ag^2$. — Ce sel est préparé en ajoutant du nitrate d'argent ammoniacal, à une solution de cyanamide.

Précipité amorphe, jaune foncé, insoluble dans l'ammoniaque étendue, soluble à chaud dans l'ammoniaque et cristallisant par le refroidissement en fines aiguilles jaunes. Il est soluble dans l'acide azotique.

Il détone sous l'influence de la chaleur.

COMBINAISONS AVEC LES ACIDES

Ces combinaisons ont été étudiées par Drechsel et par Mulder.

Combinaison chlorhydrique, $C^2Az^2H^2.2\,HCl$. — On prépare ce corps en faisant arriver du gaz chlorhydrique sec dans une solution de cyanamide dans l'éther absolu.

C'est une poudre cristalline, très soluble dans l'eau, difficilement soluble dans l'alcool absolu, et à peu près insoluble dans l'éther. Il est stable en présence d'eau. Les chlorures d'or et de platine sont sur lui sans action.

La solution alcoolique agit sur l'oxyde mercurique, et par évaporation on obtient un produit cristallin, $C^2Az^2H^2.Hg^2Cl^2 + 3\,H^2O^2$. Ce composé est très facilement soluble dans l'eau.

Combinaison bromhydrique, $C^2Az^2H^2.2\,HBr$. — Ce composé, obtenu par Drechsel, répond à la même formule que le composé chlorhydrique, auquel il est comparable.

Dérivés alcooliques de cyanamide.

D'une manière générale, on peut dire que ces composés se forment conformément aux indications de Cloëz et Cannizzaro, quand on dirige un courant de cyanogène dans une solution éthérée de méthylamine, d'éthylamine, etc., ou d'une amine quelconque.

Hofmann les a aussi obtenus en enlevant du soufre à une sulfo-urée substituée :

$$C^2H^3RAz^2S^2 - H^2S^2 = C^2Az^2HR.$$

Ces corps sont neutres, sirupeux, et ne se combinent ni à l'acide chlorhydrique ni au chlorure platinique.

Par évaporation répétée de leur solution aqueuse, il se forme, la molécule éprouvant une triple condensation, une mélamine substituée.

Examinons ces différents composés, qualifiés aussi cyanamides homologues.

MÉTHYLCYANAMIDE.

Éq... $C^4Az^2H^4 = C^2Az^2H.C^2H^3$.
At... $C^2Az^2H^4 = AzC.AzH.CH^3$.

Le méthylcyanamide se transforme rapidement en triméthylmélamine quand il est en solution aqueuse, tandis que sec il se conserve relativement bien. C'est ainsi que, d'après Baumann, dans l'air sec, il peut rester plusieurs mois sans s'altérer.

ÉTHYLCYANAMIDE.

Éq... $C^2Az^2HC^4H^5$.
At... $AzC.AzHC^2H^5$.

Corps identique avec le produit de désulfuration de la monoéthylsulfourée, et identique avec l'éthylcyanamide de Cloëz et Cannizzaro.

Il n'est pas alcalin, ne donne pas de chloroplatinate; mais après une longue chauffe au bain-marie, il devient alcalin en se transformant entièrement en triéthylméthylamine.

Par distillation, l'éthylcyanamide se dédouble en diéthylcyanamide et en une base cristallisée, qui probablement est l'éthyldicyanodiamide (A.-W. Hofman, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, 1870, p. 264; *Bull. chim.*, t. XIV, p. 161).

DIÉTHYLCYANAMIDE.

Éq... $C^{10}H^{2}H^{10} = C^{2}Az^{2}(C^{4}H^{5})^{2}$.
At... $C^{5}Az^{2}H^{10} = AzC.Az(C^{2}H^{5})^{2}$.

Formation. — 1° Ce composé se forme par la distillation de l'éthylcyanamide, qui donne ainsi du diéthylcyanamide et une base qui semble être de l'éthyldicyanodiamide $C^{8}H^{8}Az^{4}$ (Cloëz, Cannizzaro).

2° On obtient encore le diéthylcyanamide en faisant réagir l'éther iodhydrique sur le cyanamidate d'argent (Schiff, Fileti).

Propriétés. — Liquide bouillant à 190 degrés (Cloëz, Cannizzaro). L'acide chlorhydrique le décompose en gaz carbonique, ammoniaque et diéthylamine.

ALLYLCYANAMIDE.

Éq... $C^{8}H^{6}Az^{2}$.
At... $C^{4}H^{6}Az^{2} = CAz.AzH(C^{3}H^{5})$,
ou peut-être $[CAz.AzH(C^{3}H^{5})]^{3}$.

SYN. — *Sinamine.*

Préparation. — On chauffe au bain-marie de l'allylsulfo-urée avec de l'hydrate d'oxyde de plomb récemment précipité.

Le produit de la réaction est un sirop épais, qui, au bout de quelques mois, finit par cristalliser.

Propriétés. — Ce corps cristallise en prismes monocliniques, à 4 pans, renfermant 1/2 molécule d'eau, soit 2 $C^{8}H^{6}Az^{2} + H^{2}O^{2}$. Il fond à 100 degrés en perdant son eau de cristallisation.

Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, et présente une forte réaction alcaline. Il précipite les oxydes métalliques et dégage l'ammoniaque de ses sels.

Il se combine à l'acide oxalique pour donner un sel difficilement cristallisable.

Le sublimé corrosif le précipite.

La formule du corps obtenu est $C^{8}H^{6}Az^{2}.Hg^{2}Cl^{2}$.

Avec le chlorure de platine, on a 2 $C^{8}H^{6}Az^{2}.PtCl^{4}$, précipité floconneux, blanc jaunâtre.

ÉTHYLALLYLCYANAMIDE.

Éq... $C^{12}H^{10}Az^2$.
At... $C^6H^{10}Az^2 = CAz.Az(C^2H^5)(C^3H^5)$,
ou peut-être $[CAz.Az(C^2H^5)(C^3H^5)]^3$ (?).

Formation. — On chauffe de l'éthylallylsulfo-urée avec de l'hydrate d'oxyde de plomb et une lessive de potasse (Hinterberger).

Propriétés. — Il cristallise en aiguilles dans l'éther. Ces cristaux fondent à 100 degrés, sont insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther, doués d'une réaction alcaline et d'une saveur amère.

La combinaison chloro-mercurique, $2\,C^{12}H^{10}Az^2.3\,Hg^2Cl^2$, est un précipité floconneux blanc.

La combinaison avec le chlorure de platine est $(C^{12}H^{10}Az^2)^2PtCl^4$.

Dérivés du cyanamide par substitution des radicaux acides.

De même que dans le cyanamide, l'hydrogène peut être remplacé soit par un métal, soit par un résidu alcoolique ; de même cet hydrogène peut être remplacé par un radical acide. R représentant un résidu d'acide, on aura donc :

$$C^2Az^2HR,$$
$$C^2Az^2R^2.$$

Ou encore si R″ représente R + R, on peut avoir :

$$C^2Az^2R''.$$

Le cyanamide manifestant des propriétés acides, ses dérivés substitués à radicaux acides, du moins ceux dans lesquels un seul H est remplacé par R, donneront facilement des sels, le résidu acide augmentant encore la tendance du cyanamide à se conduire comme un acide. On aura donc :

$$C^2Az^2RH + MO = C^2Az^2RM + HO.$$

Sans développer davantage cette idée, qui rentre du reste dans l'ensemble des faits connus pour les corps renfermant des radicaux acides, examinons ces composés.

Ils ont été étudiés spécialement par Mertens et Moeller.

ACÉTYLCYANAMIDE.

Éq... $C^6H^4Az^2O^2$.
At... $C^3H^4Az^2O = CAz.AzH(C^2H^3O)$.

Formation et préparation. — Le chlorure acétique réagit violemment sur le cyanamide. Quand on fait réagir les deux corps en solution éthérée, on obtient un mélange de chlorhydrate d'acétylcyanamide et de chlorhydrate de cyanamide (Drechsel).

Le sodium-cyanamide et l'anhydride acétique donnent du sodium acétylcyanamide. On précipite par l'azotate d'argent et on décompose l'acétylcyanamidate d'argent par l'hydrogène sulfuré (Mertens).

Propriétés. — C'est un corps sirupeux, fortement acide, très corrosif, soluble dans l'eau, l'alcool, le chloroforme et l'éther, et insoluble dans la benzine.

Il se transforme, par la chaleur, en une masse solide.

Sels de l'acétylcyanamide ou acétylcyanamidates.

Ils ont été étudiés par M. Mertens.

Sel de soude, $C^2Az^2(C^4H^3O^2)Na$. — Il s'obtient en faisant réagir le chlorure de sodium sur le sel d'argent, ou le carbonate de soude sur le chlorhydrate d'acétylcyanamide.

Poudre cristallisée très hygroscopique, très peu soluble dans l'alcool bouillant, insoluble dans l'éther.

Chauffé, il dégage de l'acétonitrile et laisse du cyanate de soude.

Sel de potasse. — Ce sel est en tous points comparable au composé sodique.

Sel d'argent, $C^2Az^2(C^4H^3O^2)Ag$. — A 73 grammes de sodium-cyanamide sec on ajoute 700 centimètres cubes d'éther absolu, on chauffe à l'ébullition et l'on ajoute peu à peu 58 grammes d'un mélange à volumes égaux d'éther et d'anhydride acétique. On maintient en digestion trois ou quatre heures, on filtre le précipité, on le lave à l'éther, on le dissout dans l'eau et on précipite par l'azotate d'argent. On purifie ce sel d'argent en le faisant dissoudre dans l'ammoniaque et en neutralisant par l'acide azotique.

Ce précipité est blanc, cristallin, il est insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'ammoniaque et dans l'acide azotique, mais ce dernier corps le décompose.

Chauffé, il donne de l'acétonitrile.

DIACÉTYLCYANAMIDE.

Éq... $C^{10}H^6Az^2O^4$.
At... $C^5H^6Az^2O^2 = CAz.Az(C^2H^3O)^2$.

Formation. — On fait digérer de l'acétylcyanamide argentique avec de l'éther absolu et du chlorure acétique exempt d'acide chlorhydrique.

Le cyanamide cuivrique avec le chlorure acétique donnerait seulement de l'acétylurée (Mertens).

Préparation. — Il cristallise dans l'éther en tables rhombiques, décomposables à 65 degrés, insolubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool, très peu solubles dans l'éther.

BUTYRYLCYANAMIDE.

Éq... $C^{10}H^8Az^2O^2$.
At... $C^5H^8Az^2O = CAzAzH(C^4H^7O)$.

Il se forme quand on met en présence le sodium cyanamide, l'anhydride butyrique et de l'éther; on précipite avec la solution d'argent.

Le *butyrylcyanamide sodé*, $C^{10}H^7NaAz^2O^2$, est un corps cristallin, très soluble dans l'eau, très difficilement soluble dans l'alcool et cristallisable dans l'éther.

Le butyrylcyanamide argentique, $C^{10}H^7AgAz^2O^2$, est une poudre confusément cristalline, facilement soluble dans l'ammoniaque et dans l'acide azotique.

ISOVALÉRYLCYANAMIDE.

Éq... $C^{12}H^{10}Az^2O^2$.
At... $C^6H^{10}Az^2O = CAz.Az.AzH(C^5H^9O)$.

On emploie le même procédé que pour préparer l'acétylcyanamide.

Liqueur sirupeuse, fortement acide, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Sous l'influence de la chaleur il détone.

Le composé argentiqne $C^{12}H^9AgAz^2O^2$ est un corps blanc, mal cristallisé.

LACTOCYANAMIDE.

Éq... $C^8H^6Az^2O^4$.
At... $C^4H^6Az^2O^2 = CH^3.CH(OH)CO.AzH.CAz$.

Formation. — On mélange une solution alcoolique concentrée de potassium cyanamide (29 parties) et de la lactide $C^6H^4O^4$ (29 parties); on fait digérer

à 100 degrés ; on sature par le gaz carbonique et on évapore à 100 degrés le liquide filtré.

Propriétés. — Ce corps cristallise dans l'alcool en cristaux tabulaires, fusibles à 212 degrés, très peu solubles dans l'eau froide, facilement solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool, presque insolubles dans l'éther.

Le composé argentique $C^8H^5AgAz^2O^4$ est un précipité caséeux, blanc, insoluble dans l'ammoniaque, soluble dans l'acide azotique.

Cette combinaison subit une double décomposition avec les chlorures alcalins (O. Mertens, *Jour. für prakt. Chem.* [2], t. XVII, p. 1 ; *Bull. chim.*, t. XXX, p. 543).

SUCCINOCYAMIDE.

Éq... $C^{12}H^6Az^4O^4 + 2H^2O^2$.
At... $C^6H^6Az^4O^2 + 2H^2O = C^2H^4(CO.AzH.CAz)^2 + 2H^2O$.

Formation. — 1° Il se forme quand on chauffe de l'éther succinique avec du cyanamide et de l'alcoolate de soude ; on a :

$$C^8H^4O^8(C^4H^5)^2 + 2C^2Az.AzHNa = C^8H^4O^4(Az.C^2AzNa)^2 + 2C^4H^6O^2 ;$$

2° Quand on fait réagir le chlorure succinique sur le sodium-cyanamide en suspension dans l'éther absolu (Moeller).

3° On obtient encore le succinocyamide en décomposant son sel argentique, en suspension dans l'alcool, par l'acide sulfhydrique.

Propriétés. — Cristaux monocliniques, qui, chauffés, perdent leur eau de cristallisation et fondent à 104-105 degrés. Le composé anhydre se dissout facilement dans l'eau, l'alcool et l'acétone, mais est insoluble dans le chloroforme et dans l'éther. Chauffé avec l'eau, il donne de l'acide succinique et du cyanamide. Chauffé avec de l'alcool, il semble se polymériser.

Le sel argentique :

$$C^{12}H^4Ag^2Az^4O^4 + 1/2H^2O^2,$$

se forme en dissolvant dans l'eau le succinocyamidate de soude, le précipitant par l'azotate d'argent et en traitant le précipité par l'acide azotique étendu. Le sel argentique reste seul indissous.

Précipité cristallin, insoluble dans l'acide azotique, soluble dans l'ammoniaque.

SUCCINICYANIMIDE.

Éq... $C^{10}H^4Az^2O^4$.
At .. $C^5H^4Az^2O^2 = C^4H^4O^2.AzCAz$.

Cet amide a été obtenu par Moeller en chauffant du chlorure succinique avec une solution de cyanamide dans l'éther anhydre.

On évapore l'éther, on lave le résidu à l'eau, et on fait cristalliser dans l'alcool.

Cristaux foliacés, fusibles à 130 degrés en se colorant, insolubles dans l'eau froide, difficilement solubles dans l'alcool froid, bien plus solubles dans l'éther, et solubles surtout dans l'acétone à l'ébullition.

La chaleur le transforme en acide succinocyamique ; l'ébullition avec de l'alcool donne l'éther de ce même acide.

Quand on le fond avec du cyanamide, il donne du succinocyamide.

ACIDE SUCCINOCYAMIQUE.

Éq... $C^{10}H^6Az^2O^6$.
At... $C^5H^6Az^2O^3 = CO^2H.C^2H^4.CO.AzHCAz$.

Préparation. — Le sel de potasse de cet acide s'obtient en mélangeant de l'anhydride succinique et du potassium cyanamide :

$$C^8H^4O^6 + C^2Az^2HK = C^{10}H^5KAz^2O^6.$$

Des sels on peut dégager l'acide ; on le prépare de préférence avec le sel d'argent, qu'on décompose dans l'éther par l'hydrogène sulfuré.

Propriétés. — Cristaux plats, allongés, facilement solubles dans l'alcool et dans l'éther, très solubles dans l'eau, fusibles à 128 degrés.

Ce corps se décompose en solution aqueuse, surtout en présence des acides, en cyanamide et acide succinique.

C'est un acide bibasique fort. Les sels alcalins et alcalino-terreux sont solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool ; les sels neutres des métaux proprement dits sont insolubles dans l'eau.

Sels.

Sel sodique, $C^{10}H^4Na^2Az^2O^6 + 5H^2O^2$. — Ce sel se prépare en mélangeant une solution aqueuse de 8 parties de potasse et de 3 parties de cyanamide et en ajoutant dans ce mélange, maintenu froid, peu à peu, 7,2 parties d'anhydride suc-

cinique. La solution est additionnée d'alcool jusqu'à formation d'un trouble, et au bout de quelques jours on sépare le précipité formé.

Tables rhombiques facilement solubles dans l'eau.

Sel de chaux, $C^{10}H^4Ca^2Az^2O^6 + 4H^2O^2$. — Cristaux plats, allongés, en forme de lance, assez solubles dans l'eau froide.

Sel de baryte, $C^{10}H^4Ba^2Az^2O^6 + 2H^2O^2$. — Ce sel se prépare en mettant 50 grammes d'anhydride succinique dans une solution aqueuse contenant 21 grammes de cyanamide. On ajoute ensuite de l'eau de baryte concentrée jusqu'à réaction alcaline, on chauffe et on filtre après refroidissement.

Dans la liqueur filtrée on précipite le sel de baryte par addition d'alcool.

Cristaux rhombiques plats, dont la solution aqueuse se décompose sous l'influence de la chaleur en cyanamide et succinate de baryte.

Sel diargentique, $C^{10}H^4Ag^2Az^2O^6$. — Précipité floconneux, qui à la longue devient cristallin.

Il est facilement soluble dans l'ammoniaque et cette solution précipite par addition d'acide azotique étendu.

Sel monoargentique, $C^{10}H^5AgAz^2O^6$. — On a ce sel en précipitant l'acide libre par l'azotate d'argent. Il est en petits prismes rhombiques.

Il est difficilement soluble dans l'acide azotique étendu.

ACIDES CYANAMIDO-CARBONIQUES ET CYANAMIDO-CARBONATES

ACIDE CYANAMIDO-CARBONIQUE.

Éq... $C^4H^2Az^2O^4$.
At... $C^2H^2Az^2O^2 = CAz.AzH.COOH$.

Syn. — *Acide cyanamido-monocarbonique.*

Formation. — Les sels alcalins et alcalino-terreux du cyanamide absorbent directement le gaz carbonique (G. Meyer) :

$$2C^2Az^2HNa + C^2O^4 = C^4Az^2Na^2O^4 + C^2Az^2H^2.$$

Cet acide monocarbonique n'est pas connu à l'état libre ; quand on tente de l'isoler, il est dédoublé en gaz carbonique et en cyanamide :

$$C^2Az^2H^2.C^2O^4 = C^2Az^2H^2 + C^2O^4.$$

Propriétés. — L'acide inconnu à l'état libre donne des sels dimétalliques ; mais il ne se combine pas à tous les métaux, car les métaux lourds ne semblent

pas donner de sels. C'est ainsi que par addition d'azotate d'argent à une solution du sel de potasse on a :

$$C^4K^2Az^2O^4 + 2AzAgO^6 = C^2Az^2Ag^2 + 2AzKO^6 + C^2O^4.$$

Pour obtenir les différents sels alcalins ou alcalino-terreux, on fait réagir le gaz carbonique sur les cyanamides monopotassique, monobarytique ou monocalcique.

Pour le sel de soude on le forme en dirigeant un courant de gaz carbonique dans une solution alcoolique bouillante de cyanamide monosodique.

Pas plus que l'argent, le plomb ne donne de sel.

L'acétate de plomb donne un précipité de carbonate de plomb.

Les principales propriétés de ces sels sont les suivantes : les sels alcalins sont solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool ; les sels alcalino-terreux sont peu solubles dans l'eau et facilement dédoublables en cyanamide et en carbonates.

Ces sels sont des isopolymères des cyanates, en lesquels ils peuvent seconvertir par fusion.

Les iodures alcooliques à 150 degrés transforment les sels alcalins en éthers.

Examinons maintenant les principaux cyanamido-carbonates.

Sel de soude,

Éq... $C^4Na^2Az^2O^4$.

At... $Az \begin{cases} COONa \\ CAz \\ Na. \end{cases}$

On dirige un courant de gaz carbonique dans une solution alcoolique bouillante de sodium-cyanamide.

C'est une poudre amorphe, facilement soluble dans l'eau et précipitable de sa solution aqueuse par addition d'alcool absolu à l'état de gouttelettes huileuses.

Par la fusion il se transforme sans changement apparent en son isomère, le cyanate de soude C^2AzNaO^2.

On n'a pas réussi à obtenir le sel monosodique.

L'azotate d'argent le décompose avec production d'argent-cyanamide et d'azotate de soude.

Sel de potasse, $C^4K^2Az^2O^4$. — Il est en tous points comparable au corps précédent.

Corps amorphe. Il précipite de sa solution aqueuse par addition d'alcool absolu à l'état huileux (G. Meyer, *Journ. für prakt. Chem.* [2], t. XVIII, p. 419).

Sel de chaux, $C^4Ca^2Az^2O^4 + 5H^2O^2$. — Fines aiguilles. Ce sel est très peu stable, car dès 40 à 50 degrés il se dédouble en cyanamide et en carbonate de

chaux ; à l'ébullition, la décomposition est instantanée : 1 partie se dissout dans 73 parties d'ammoniaque à 7 pour 100, à la température de 18 degrés. A 130 degrés il perd 4 H^2O^2.

Sel de strontiane, $C^4Sr^2Az^2O^4 + 2\,1/4\ H^2O^2$. — Cette formule est douteuse quant à la quantité d'eau.

C'est une poudre en grains cristallins, plus difficilement soluble dans l'eau que le sel de chaux, auquel il est en tous points comparable.

Sel de baryte, $C^4Ba^2Az^2O^4 + 1\,1/2\ H^2O^2$. — Précipité en grains cristallins obtenu par action du gaz carbonique sur une solution de baryte en présence de cyanamide et d'eau.

CYAMIDOCARBONATES D'ÉTHYLE

Le cyanamide réagit avec violence sur le chlorocarbonate d'éthyle en produisant du cyamidocarbonate ou cyanamidocarbonate d'éthyle, liquide sirupeux, non volatil (Seydel).

Cet éther n'est pas pur, c'est un mélange renfermant au moins trois matières distinctes, dont une, en petite quantité, répond à l'éther éthylique.

Préparation des éthers cyamidocarboniques. — On a recours au procédé de préparation indiqué à propos de l'éther cyanamidodicarbonique.

Le produit sirupeux résultant de cette réaction est constitué principalement par du cyanamidocarbonate d'éthyle.

On prépare de préférence les éthers comme il est dit ci-dessous, à propos de chaque éther en particulier.

ÉTHER ÉTHYLCYAMIDOCARBONIQUE.

Éq... $C^8H^6Az^2O^4$.
At... $C^4H^6Az^2O^2 = CAz.AzH.COOC^2H^5$.

L'éther cyamidodicarbonique, $C^2Az^2(C^2O^4.C^4H^5)^2$, donne, quand on le traite par une solution alcoolique de potasse, de l'éthylcarbocyanamidate de potasse (Baessler) :

$$C^2Az^2(C^2O^4.C^4H^5)^2 + 3\,KHO^2 = C^2Az^2K(C^2O^4.C^4H^5) + C^2K^2O^6 + C^4H^6O^2 + H^2O^2.$$

De ce sel de potasse on sépare l'éther $C^2Az^2H.C^2O^4.C^4H^5$, par action des acides étendus. Il vient surnager à l'état d'un liquide incolore, oléagineux ; on en retire encore par agitation avec l'éther ordinaire.

Liquide fortement acide, soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'éther, l'alcool et la benzine.

Quand on le chauffe longtemps avec de l'eau, il se décompose en gaz carbonique, alcool et cyanamide. Chauffé seul à 145 degrés, il se décompose avec violence, en dégageant des vapeurs acides, et en laissant comme résidu une substance blanche.

Ce corps se polymérise quand on le conserve, surtout au soleil et par distillation. Il se combine avec les bases.

Quand on fait passer un courant de gaz chlorhydrique dans une solution éthérée de cet éther, il se sépare une combinaison $C^8H^6Az^2O^4.2HCl$. Ce corps est une poudre cristalline hygrométrique, très soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool, presque insoluble dans l'éther. Quand on chauffe pendant longtemps cet éther avec de l'eau, il se forme de l'éther allophanique :

$$C^8H^6Az^2O^4.2HCl + H^2O^2 = AzH^2.C^2O^2.AzH.C^2O^4.C^4H^5 + 2HCl.$$

Sodium-cyamidocarbonate d'éthyle, $C^8H^5NaAz^2O^4$. — Ce sel se forme quand on chauffe l'éther dicarboéthylique à 150 degrés avec de l'alcoolate de soude Baessler) :

$$C^2Az^2(C^2O^4.C^4H^5)^2 + 2C^4H^5NaO^2 = C^2Az^2Na(C^2O^4.C^4H^5) + (C^4H^5O^2)C^2O^4Na + C^8H^{10}O^2.$$

Dans l'alcool il cristallise en aiguilles, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool absolu à froid, insolubles dans l'éther ; fusibles à 241 degrés. Il se décompose par la chaleur un peu au-dessus de cette température en cyanate de soude et éther isocyanique :

$$C^2Az^2Na(C^2O^4.C^4H^5) = C^2AzNaO^2 + C^4H^5AzC^2O^2.$$

Sel de potasse, $C^8H^5KAz^2O^4$. — Aiguilles fusibles à 199 degrés, ou poudre cristalline obtenue en ajoutant de la potasse alcoolique à une solution éthérée de cyamidocarbonate d'éthyle ; ou par même action sur le cyamidodicarbonate d'éthyle ; on achève la réaction par une digestion au bain-marie.

Combinaison cuivrique, $C^8H^5Az^2O^4.Cu^2O^2H$. — Ce sel basique est un précipité vert, cristallin.

Il se forme quand on précipite le sel de soude en solution concentrée par l'acétate de cuivre.

Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'acide acétique et dans l'ammoniaque, et facilement décomposable par la chaleur. La solution ammoniacale dépose par l'ébullition prolongée du cyanamide cuivrique.

Argento-cyamidocarbonate d'éthyle, $C^8H^5AgAz^2O^4$. — Précipité blanc caséeux, très soluble dans l'ammoniaque et dans l'acide azotique étendu.

ÉTHER DIÉTHYLIQUE.

Éq... $C^{12}H^{10}Az^2O^4$.
At... $C^6H^{10}Az^2O^2 = CAz^2(C^2H^5)CO^2.C^2H^5$.

Formation et préparation. — On fait réagir à 100 ou à 150 degrés le sel de potasse de l'éther précédent et l'iodure d'éthyle (Baessler). La solution alcoolique est filtrée et distillée, puis le résidu dissous dans l'éther. On évapore l'éther et on purifie le produit par distillation fractionnée.

Propriétés. — Liquide bouillant sans se décomposer à 213 degrés.

C'est un composé stable, peu soluble dans l'eau froide, miscible en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. La stabilité de ce corps est remarquable, car il peut passer à l'état de vapeur sur de la pierre ponce chauffée au rouge sans se décomposer.

Densité de vapeur = 4,534 (théorie 4,918).

Avec l'ammoniaque alcoolique il paraît former du cyamidocarbonate d'éthyle et de l'uréthane.

ÉTHER CYANAMIDODICARBONIQUE.

Éq... $C^{14}H^{10}Az^2O^8$.

At... $C^7H^{10}Az^2O^4 = CAz^2(CO^2.C^2H^5)^2 = Az \begin{cases} CO.OC^2H^5 \\ CO.OC^2H^5 \\ CAz. \end{cases}$

Syn. — *Cyamidodicarbonate d'éthyle.*

Formation. — 1° On obtient ce corps en faisant réagir le sodium-cyanamide et l'éther chloroformique en solution éthérée à 100 degrés (Baessler).

On a d'abord :

$$C^2Az^2HNa + C^2O^4ClC^4H^5 = C^2Az^2H.C^2O^4C^4H^5 + NaCl.$$

Cet éther réagit violemment sur le sodium-cyanamide sec, il donne alors :

$$C^2Az^2H.C^2O^4C^4H^5 + C^2Az^2HNa = C^2Az^2Na.C^2O^4C^4H^5 + C^2Az^2H^2\ ;$$

puis on a :

$$C^2Az^2Na.C^2O^4C^4H^5 + C^2O^4Cl.C^4H^5 = C^2Az^2(C^2O^4.C^4H^5)^2 + NaCl.$$

Préparation. — Il est contenu en notable quantité dans le produit qui constitue le cyamidocarbonate d'éthyle brut. Pour obtenir ce composé complexe, puis en retirer l'éther dicarbonique, on met en présence 150 grammes

de sodium-cyanamide bien sec et 500 grammes d'éther absolu ; on ajoute ensuite par fractions 250 grammes d'éther chloroformique, $C^2Cl.C^4H^5O^4$. On laisse en contact pendant huit ou dix jours, c'est-à-dire jusqu'au moment où l'odeur de l'éther formique a disparu. On filtre ; le résidu est repris par l'éther, la solution éthérée est distillée et le résidu agité avec de l'eau à 35 ou 40 degrés.

On cesse le lavage quand l'eau ne précipite plus l'azotate d'argent. On amène à cristallisation la matière fondue en l'agitant avec de l'eau glacée ; on sèche la masse friable sur l'acide sulfurique et l'on fait cristalliser dans l'éther.

Propriétés. — Larges prismes brillants et soyeux, fusibles à 32°,8, insolubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et la benzine.

Sous l'influence de la chaleur, à la distillation, cet éther se décompose en gaz carbonique, en éther cyanurique et isocyanique.

Chauffé avec de l'eau à 50 degrés, il dégage du gaz carbonique ; à la température de l'ébullition le dédoublement donne : gaz carbonique, alcool et éther cyanamidomonocarbonique. Ce dernier corps se décompose à son tour en gaz carbonique, alcool et cyanamide (B. Baessler, *Bull. chim.*, t. XXXI, p. 402).

CYANAMIDE ET ALDÉHYDE.

Le cyanamide se combine à l'aldéhyde avec perte d'eau en donnant de la triéthylidène-mélamine, $Cy^3Az^3(C^4H^4)^3$.

CHLORAL-CYANAMIDE.

$(C^4HCl^3O^2.C^2Az^2H^2)^x$.

Le cyanamide et le chloral se combinent (R. Schiff, Fileti).

De la solution se sépare une masse d'abord visqueuse, qui devient résineuse Corps assez soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme ; brunissant en se décomposant à 210 degrés.

DICYANAMIDE.

Éq... C^4HAz^3.
At... $C^2HAz^3 = AzH(CAz)^2$.

Ce corps n'est point connu à l'état de liberté.

Quand on chauffe le cyanamide et du bromure de cyanogène à 100 degrés et qu'on dissout le produit dans l'eau, on obtient de l'acide mélanurique, $C^6H^4Az^4O^4$.

DICYANDIAMIDE.

Éq... $C^4H^4Az^4$.

At... $C^2H^4Az^4 = AzH = C\begin{cases} AzH^2 \\ AzH.CAz, \end{cases}$

ou $AzH = C\begin{cases} AzH \\ AzH \end{cases}C = AzH$ (?).

Syn. — *Dicyanodiamide, Dicarbotétrimide, Param.*

Composé étudié par Strecker (*Lehr. organ. Chem.*, 5ᵉ édit., p. 63).

Cette combinaison se forme quand on fait digérer au bain-marie une solution de sulfo-urée avec un oxyde métallique jusqu'à disparition complète de la sulfo-urée ; la liqueur filtrée et concentrée la dépose par le refroidissement. Elle peut être mélangée de cyanamide.

Elle se produit, à l'exclusion du cyanamide, quand on fait bouillir avec de l'eau la combinaison de cyanure de mercure et de sulfo-uré (Nencki, *Bull. chim.*, t. XX, p. 352).

Elle résulte de l'action de l'argento-sulfo-urée sur la sulfo-urée (R. Maly, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, 1876, p. 172).

Le dicyandiamide se forme directement quand on abandonne le cyanamide, ou par évaporation de sa solution aqueuse (Beilstein, Geuther).

Cette réaction se produit surtout quand on a ajouté une petite quantité d'ammoniaque avant d'évaporer la solution aqueuse de cyanamide (Haag).

Les alcalis fixes exercent leur action à chaud et même à froid si la solution alcaline est concentrée.

On l'obtient encore en faisant digérer au bain-marie une solution de sulfocarbamide avec de l'oxyde d'argent, de l'oxyde de plomb ou de l'oxyde de mercure.

Propriétés. — Tables cristallines minces et transparentes; les cristaux sont du système clinorhombique :

$$a : b : c = 1{,}150 : 1 : 0{,}8055; \ \beta = 64^\circ 47'$$

(C Haushofer, *Zeits. Kryst.*, 1878, t. III, p. 73). Ils sont assez facilement solubles dans l'eau et l'alcool, peu solubles dans l'alcool pur. Le dicyandiamide fond à 204 degrés (Hofmann), à 205 degrés (Haag), et se décompose à plus haute température en ammoniaque et mélamine.

Chauffé avec des acides étendus, ce corps donne de la dicyandiamidine.

Chauffé avec la baryte, il donne de l'ammoniaque et de l'acide dicyanamidique.

Sa solution laisse déposer, après addition d'azotate d'argent, de longues aiguilles incolores de *dicyanodiamide argentique*, $C^4H^3AgAz^4.HAzO^6$, dont on

peut enlever l'acide azotique par action de l'ammoniaque. Cette combinaison d'azotate de dicyandiamide argentique et d'acide azotique est difficilement soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante et très peu soluble dans l'azide azotique (Haag).

La combinaison argentique $C^4H^3AgAz^4$, obtenue par action de l'ammoniaque, est un précipité cristallin incolore, soluble dans un excès d'ammoniaque.

Un éther du dicyandiamide, *l'éther éthyldicyandiamide*, paraît avoir été obtenu par Cloëz et Cannizzaro en distillant de l'éthylcyanamide.

Cet éther $C^4H^3(C^4H^5)Az^4$ est solide, et distillable sans altération au-dessus de 300 degrés. Il se conduit comme une base faible, et donne un sel double de platine en houppes jaunes. Ce sel double est à peine soluble dans l'eau, et facilement soluble dans l'alcool.

Le *dicyanodiamide mercurique*, $C^4H^2Hg^2Az^4$, est un précipité blanc, formé dans la solution potassique de dicyanodiamide. L'azotate mercurique donne ce composé.

Ce corps est insoluble dans la potasse et dans l'acide acétique étendu ; il est soluble dans l'acide chlorhydrique.

DICYANDIAMIDINE.

Éq... $C^4H^6Az^4O^2$.
At... $C^2H^6Az^4O = AzH = C(AzH^2).AzH.CO.AzH^2$.

Syn. — *Guanylurée.*

Formation. — La dicyandiamidine, qui est une base énergique, se forme :

1° Par fixation d'une molécule d'eau sur le dicyandiamide, fixation obtenue sous l'influence des acides minéraux étendus :

$$C^4H^4Az^4 + H^2O^2 = C^4H^6Az^4O^2.$$

Quand on évapore cette solution, on obtient un sel de dicyandiamidine (Haag);

2° Par action des acides étendus sur le cyanamide, réaction qui rentre dans la précédente ;

3° Par fusion de l'urée avec un sel de guanidine (Baumann) :

$$C^2H^4Az^2O^2 + C^2Az^3H^5 = C^4H^6Az^4O^2 + AzH^3.$$

Cette réaction réussit bien, surtout avec le carbonate de guanidine, tandis que les autres sels ne donnent qu'un rendement faible.

Préparation. — On chauffe entre 150 et 160 degrés un mélange de 2 parties à 2 p. 5 d'urée sèche et 1 partie de carbonate de guanidine sec. Au commencement on a un abondant dégagement d'ammoniaque ; dès que ce dégage-

ment s'est ralenti et que le carbonate de guanidine est entré en solution, on laisse refroidir. Le résidu est repris par l'eau et la liqueur est précipitée par le sulfate de cuivre en présence d'une lessive de soude. Des cristaux roses se séparent : leur formule est $C^4H^8CuAz^4O^2$, ou en atomes $(C^2H^5Az^4O)^2Cu$. Ce composé, traité par l'hydrogène sulfuré, abandonne la base libre (Baumann).

Propriétés. — Cristaux à réaction alcaline fortement caustique, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Ils attirent l'acide carbonique de l'air.

Un mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique les oxyde en donnant de la guanidine. Dans cette réaction on observe un dégagement d'azote et de gaz carbonique. Le résidu étant épuisé par l'alcool et la solution additionnée de chlorure de platine, il se sépare du chloroplatinate de potasse. On filtre et on concentre : des prismes jaune rougeâtre de chloroplatinate de guanidine se séparent alors. On peut donc représenter la réaction par la formule suivante :

$$2(C^4H^6Az^4O^2) + 3O^2 = 2C^2O^4 + 2Az + H^2O^2 + C^2H^5Az^3.$$

Une solution de sulfate ou de carbonate de dicyandiamidine, additionnée d'eau de baryte, donne d'abord un dépôt de sulfate ou de carbonate de baryte. Le liquide filtré contient la dicyanamidine en présence d'un excès de baryte; chauffé au bain-marie, il dégage de l'ammoniaque et précipite du carbonate de baryte. Si l'on continue cette action jusqu'à cessation d'odeur ammoniacale, si l'on précipite la baryte par le gaz carbonique, on obtient par la concentration de la liqueur filtrée des cristaux d'urée. Ces cristaux sont presque purs (Baumann) :

$$C^4H^6Az^4O^2 + 2H^2O^2 = C^2O^4 + 2AzH^3 + C^2H^4Az^2O^2.$$

La formule de constitution, attribuée à la dicyandiamidine, est due à Baumann; elle montre qu'il y a entre cette base et la guanidine les mêmes rapports qu'entre le biuret et l'urée.

La dicyandiamidine, étant une base, donne des sels qui ont été étudiés spécialement par Haag et Baumann.

Sels.

Chlorhydrate, $(C^4H^6Az^4O^2.HCl + 1/2H^2O^2)$. — Cristaux plats, facilement solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Chloroplatinate, $(C^4H^6Az^4O^2.HCl)^2PtCl^4$. — Petits cristaux jaune rouge.

Carbonate. — Carbonate neutre, $(C^4H^6Az^4O^2)^2C^2H^2O^6$. — Ce sel n'est pas

connu à l'état de pureté. La solution, pendant l'évaporation, se décompose en acide carbonique, ammoniaque et carbonate de guanidine (Baumann).

Ce sel, facilement soluble dans l'eau et dans l'alcool, présente une réaction fortement alcaline.

Bicarbonate, $C^4H^6Az^4O^2.C^2H^2O^6$. — Ce sel se forme quand on dirige un courant de gaz carbonique dans une solution de carbonate neutre. C'est une poudre cristalline, peu soluble dans l'eau ; 1 partie se dissout dans 150 parties d'eau à 18 degrés.

Il commence à se décomposer au-dessous de 50 degrés.

L'*oxalate neutre*, $(C^4H^6Az^4O^2)^2C^4H^2O^8$, a également été préparé.

Combinaison avec le cuivre, $(C^4H^5CuAz^4O^2)$. — Il a été dit déjà comment ce corps se forme. Il est peu soluble dans l'eau. La combinaison avec le cuivre est caractéristique de la dicyandiamidine.

DICYANDIAMIDINE SULFURÉE.

Éq... $C^4H^6Az^4S^2$.

At... $C^2H^6Az^4S = AzH = C \begin{cases} AzH^2 \\ AzH.CS.AzH^2. \end{cases}$

Syn. — *Sulfodicyanodiamidine, Thiodicyanodiamidine, Guanylsulfo-uree.*

Formation. — Ce composé s'obtient en chauffant à 100-110 degrés de la sulfo-urée et du chlorosulfure de carbone $C^2S^2Cl^2$:

$$2\,C^2H^4Az^2S^2 + C^2S^2Cl^2 = C^4H^6Az^4S^2 + H^2S^2 + C^2S^2Cl^2$$
$$H^2S^2 + C^2S^2Cl^2 = C^2S^4 + 2HCl.$$

Il se forme encore en petite quantité quand on chauffe 3 molécules de sulfo-urée et 1 molécule de perchlorure de phosphore à 100 degrés.

On obtient la base libre en la dégageant de l'oxalate par la baryte.

Propriétés. — Elle cristallise dans l'eau en petits cristaux monocliniques ; elle est très difficilement soluble dans l'alcool. Ses solutions présentent une forte réaction alcaline.

Chauffée au-dessous de 100 degrés, elle se transforme en son isomère, le sulfocyanate de guanidine.

Les solutions d'argent en séparent le soufre à l'état de sulfure d'argent.

Cette base se dédouble, surtout en présence de la solution ammoniacale d'argent, en acide sulfhydrique et dicyandiamide.

Le *chlorhydrate*, $C^4H^6Az^4S^2.HCl$, est en cristaux rhombiques très solubles dans l'eau et dans l'alcool, doués d'une réaction acide et donnant un précipité amorphe avec le chlorure platinique.

L'*oxalate*, $(C^4H^6Az^4S^2)^2C^4H^2O^8 + 2H^2O^2$, est le sel qui sert à préparer la base. Il est en petits grains cristallins, peu solubles dans l'eau froide, et présentant une réaction acide.

Voy. *Amides*, p. 785.

DIGUANIDE.

Éq... $C^4H^7Az^5$.
At... $C^2H^7Az^5 = AzH:C(AzH^2).AzH.C(AzH^2)AzH$.

Voy. *Encyclopédie chimique*, t. VIII, Alcalis artificiels, p. 1457.

ACIDE AMIDODICYANIQUE.

Éq.. $C^4H^3Az^3O^2$.
At... $C^2H^3Az^3O = CO\left\langle\begin{matrix}AzH\\AzH\end{matrix}\right\rangle C = AzH$.

Syn. — *Carbaminocyamide.*

Formation. — On obtient cet acide : 1° par action à chaud de l'eau de baryte sur le dicyandiamide :

$$C^4H^4Az^4 + H^2O^2 = C^4H^3Az^3O^2 + AzH^3;$$

2° En laissant en contact une solution de cyanate de potasse et du cyanamide :

$$C^2AzKO^2 + C^2H^2Az^2 = C^4H^3KAz^3O^2.$$

Ce dernier mode de formation est celui qui convient le mieux à la préparation.

Préparation. — On dissout 2 parties de cyanamide et 2 parties de cyanate de potasse dans l'eau, on laisse en repos vingt-quatre heures, on chauffe ensuite avec de l'acide azotique étendu, puis on précipite l'acide amidodicyanique par l'azotate d'argent.

On obtient ainsi près de 80 pour 100 du rendement théorique.

On traite le composé argentique, en suspension dans l'eau tiède, par l'acide chlorhydrique, en ayant soin de tenir le sel argentique en excès. L'acide dépose par le refroidissement en petits cristaux, groupés concentriquement ou en longues aiguilles.

Propriétés. — Cet acide cristallise en aiguilles. Il décompose les carbonates. Il est décomposable par la chaleur. La décomposition se produit déjà à 100 degrés ; à cette température il donne un sublimé blanc, puis subit un commencement de fusion, et donne un sublimé jaune en laissant un résidu brun clair. Sa solution aqueuse se décompose par l'évaporation. L'acide sulfurique étendu

le décompose à chaud. Baumann, en le traitant par de l'acide sulfurique additionné de peu d'eau (acide sulfurique, 1 volume; eau, 2 parties) à 70 degrés, a obtenu du biuret :

$$C^4H^3Az^3O^2 + H^2O^2 = C^4H^5Az^3O^4.$$

Les acides concentrés le décomposent surtout à chaud en dégageant une odeur cyanique (Baumann, *Bull. chim.*, t. XXV, p. 73).

Sels.

Sel de soude, $C^4H^2NaAz^3O^2$. — Il a les mêmes propriétés que le sel de potasse.

Sel de potasse, $C^4H^2KAz^3O^2$. — Il est obtenu au moyen du cyanamide et du cyanate de potasse, ou du sel d'argent et du chlorure de potassium. Il est très soluble dans l'eau.

Sel de baryte, $C^4H^2BaAz^3O^2 + 3HO$. — Il est très soluble dans l'eau, et peu soluble dans l'alcool absolu même bouillant. A 150 degrés il devient anhydre.

Sel de cuivre, $C^4H^2CuAz^3O^2 + 2H^2O^2$. — Ce sel perd 3 HO à 90 degrés et se décompose à 100 degrés. Il est en grands cristaux, bleu-ciel peu solubles dans l'eau froide. La solution aqueuse chaude, à l'ébullition, donne bientôt un précipité vert foncé pulvérulent, $C^4HCu^2Az^3O^2 + 2H^2O^2$, insoluble dans l'eau et peu soluble en liqueur acétique froide. Ce dédoublement et les propriétés de ce sel basique sont caractéristiques.

Sel d'argent, $C^4H^2AgAz^3O^2$. — Précipité amorphe incolore, un peu soluble dans l'acide azotique étendu, et facilement soluble dans l'ammoniaque. La solution ammoniacale l'abandonne peu à peu par évaporation en petites aiguilles cristallines anhydres; par le refroidissement on a de grands cristaux plats et brillants d'une combinaison qui abandonne de l'ammoniaque à l'air.

CYANURAMIDE.

Éq... $C^6H^6Az^6$.
At... $C^3H^6Az^6$.

SYN. — *Mélamine, Tricarbohexímide.*

Voy. *Encyclop. chim.*, t. VIII, ALCALIS ARTIFICIELS, p. 1464.
A ce qui a été dit ajoutons les conditions de formation suivantes :

Formation. — 1° Le cyanamide sous l'influence de la chaleur se transforme

en dicyanamide. Si finalement on chauffe davantage, de l'ammoniaque se dégage en même temps que se forme de la mélamine (Drechsel).

2° On chauffe en tubes scellés à 150 degrés un mélange de mélam et d'ammoniaque. Les deux produits se combinent facilement (Volhard) :

$$\underbrace{C^{12}H^9Az^{11}}_{\text{Mélam.}} + AzH^3 = \underbrace{2\,C^6H^6Az^6}_{\text{Cyanuramide.}}.$$

3° L'action de la chaleur à 160 degrés sur un mélange d'ammoniaque concentrée et de pseudosulfocyanogène donne du sulfocyanate de mélamine (Ponomarew).

4° La cyanomélanidine se dédouble, quand on la chauffe avec de l'acide chlorhydrique, en acide cyanhydrique et en mélamine (Byk) :

$$C^{14}H^{15}Az^{13}O^2 = 2\,C^6H^6Az^6 + C^2AzH + H^2O^2.$$

Sels du cyanuramide.

Voy. ALCALIS ARTIFICIELS, p. 1465.

Dérivés alcooliques.

Voy. ALCALIS ARTIFICIELS, p. 1465.

On a préparé aussi la *triéthylidène mélamine:*

Éq... $C^6Az^6(C^4H^4)^3$,
At... $C^3Az^6(C^2H^4)^3$,

par action de l'aldéhyde sur le cyanamide.

FORMOMÉLAMINE.

Éq... $C^8H^6Az^6O^2$ (?).
At... $C^4H^6Az^6O = C^3H^5(CHO)Az^6$ (?).

D'après Mulder, ce corps résulterait de l'action de l'éther oxalique sur le cyanamide à 110-120 degrés. C'est un corps légèrement jaunâtre, décomposable par action à chaud des acides minéraux étendus et même par l'action prolongée de l'eau chaude. Il est insoluble dans l'eau (E. Mulder, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, 1874, p. 1631; *Bull. chimiq.*, t. XXIII, p. 549).

ACIDE MÉLIDOACÉTIQUE.

Éq... $C^{10}H^8Az^6O^4$.
At... $C^5H^8Az^6O^2 = (CAz)^3Az^3H^5.CH^2.CO^2H$.

On a donné le nom d'acide mélidoacétique à un corps obtenu par E. Drechsel et résultant de l'action de l'éther éthylmonochloracétique sur le sodium-cyanamide. En vertu de la polymérisation constante des cyanamides, on doit considérer ce corps comme du cyanuramide $C^6H^6Az^6$ dans lequel 1 H est remplacé par $C^4H^3O^4$. La formule est donc $C^6H^5(C^4H^3O^4)Az^6$.

Un tel composé à titre d'acide fournira des sels ; mais à titre d'amide, il se combine aussi aux acides.

Formation. — On traite le cyanamide par l'éther éthylchloracétique, le sodium-cyanamide et l'alcoolate de sodium (Drechsel) :

$$2(C^2Az.AzH^2) + C^2Az^2HNa + C^4H^3ClO^4 + C^4H^5NaO^2 =$$
$$C^6H^5(C^4H^2NaO^4)Az^6 + NaCl + C^4H^3.C^4H^5.O^4.$$

Préparation. — A une solution de 5 grammes de sodium dans l'alcool absolu, on ajoute une solution de 10 grammes de cyanamide dans 20 c. c. d'alcool absolu ; on ajoute enfin un égal volume d'éther anhydre. On sépare le liquide du précipité sur lequel on verse un mélange de 15 grammes d'éther éthylchloracétique et de 5 grammes de cyanamide dans 15 c. c. d'alcool. On chauffe une heure au bain d'eau ; on reprend par l'eau additionnée d'un peu de soude et l'on précipite la liqueur filtrée par l'acide acétique. Le précipité est dissous dans le moins possible d'eau bouillante et la solution mêlée à son volume d'acide chlorhydrique concentré. Le chlorhydrate d'acide mélidoacétique précipite.

Propriétés. — L'acide mélidoacétique est obtenu libre par action de l'ammoniaque sur sa combinaison chlorhydrique. La précipitation étant faite à froid, c'est un corps amorphe ; à chaud, le précipité est cristallin. Il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther, passablement soluble dans l'eau bouillante, qui par le refroidissement l'abandonne en cristaux plats ou en tables cristallines, et par un refroidissement plus lent en aiguilles. Les alcalis fixes libres et les acides minéraux le dissolvent facilement, tandis qu'il est insoluble dans l'ammoniaque et l'acide acétique.

Chauffé, il se décompose sans fondre.

Chauffé avec de la potasse, il dégage de l'ammoniaque.

Il se combine aux acides, aux bases et aux sels.

Combinaisons de l'acide mélidoacétique.

Le *sel de potasse* est cristallisé, facilement soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool absolu et dans la solution concentrée de potasse caustique. Il est avide d'acide carbonique.

Le *sel de soude* ressemble beaucoup, par ses propriétés, au sel de potasse.

Le *chlorhydrate*, $C^{10}H^8Az^6O^4.HCl$, est en aiguilles cristallines, facilement solubles dans l'eau chaude et presque insolubles dans l'acide chlorhydrique.

L'*azotate*, $C^{10}H^8Az^6O^4.AzHO^6 + H^2O^2$, cristallise en losanges plats renfermant une molécule d'eau, facilement solubles dans l'eau bouillante.

Le *phosphate* précipite par l'alcool ; il cristallise en belles aiguilles par refroidissement de sa solution dans l'eau bouillante.

Le *sulfate*, $(C^{10}H^8Az^6O^4)^2S^2H^2O^8 + 4H^2O^2$, est en grands cristaux prismatiques épais.

Le sel *azoto-argentique*, $C^{10}H^8Az^6O^4.AgAzO^6 + H^2O^2$, se présente sous forme d'aiguilles délicates, à peine solubles dans l'eau froide et se dissolvant bien dans l'eau bouillante (Drechsel, *Bull. chim.*, t. XXVI).

CYANMÉLAMIDINE.

Éq... $C^{14}H^{15}Az^{13}O^2$.
At... $C^7H^{15}Az^{13}O$.

Voy. ALCALIS ARTIFICIELS, p. 140.

POLIÈNE.

Éq... $C^6H^6Az^6$.
At... $C^3H^6Az^6$.

En chauffant peu à peu le sulfocyanate d'ammoniaque jusqu'à 300 degrés, en lavant à l'eau froide, reprenant par l'eau bouillante et filtrant, Wöhler a obtenu par le refroidissement de cette eau bouillante une poudre blanche qu'il a nommée *poliène.*

La formule de ce corps est exactement $C^6H^6Az^6$. Liebig et Gerhardt considèrent le mélam et ce corps comme identiques (voy. Gerhardt, *Traité de chimie organ.*, t. I, p. 464), tandis que Wöhler et Kekulé ne partagent pas cette opinion.

Le poliène serait simplement isomère ou peut-être identique avec le cyanuramide.

Il se combine à l'acide chlorhydrique et paraît donner $C^6H^6Az^6.HCl$ (Völckel).

MÉLEM.

Éq... $C^{12}H^{6}Az^{10}$.
At... $C^{6}H^{6}Az^{10} = AzH^{2}.(CAz)^{3}(AzH^{2})(CAz).AzH^{2}$.

Il se forme en chauffant à 260 degrés du sulfocyanate d'ammonium.

On le prépare en faisant digérer au bain-marie, pendant vingt-quatre heures, 1 partie de mélam, 4 parties de potasse et 80 parties d'eau.

Le mélem reste non décomposé, le mélam donne de l'amméline.

La potasse concentrée bouillante le transforme en ammoniaque et ammélide.

MÉLAM.

Éq... $C^{12}H^{9}Az^{11}$.
At... $C^{6}H^{9}Az^{11}$.

Le mélam est le corps qui se forme quand on chauffe le sulfocyanate d'ammoniaque, ou mieux un mélange de 1 partie de sulfocyanate de potasse et 2 parties de chlorure d'ammonium, pendant longtemps, vers 250 degrés à 300 degrés. Le résidu est lavé à l'eau et constitue le mélam impur (Liebig) :

$$16\,AzH^{4}C^{2}AzS^{2} = 2\,C^{12}H^{9}Az^{11} + 5(AzH^{4}S^{2}) + 4\,C^{2}S^{4} + 3\,H^{2}S^{2}.$$

Préparation. — Le mélam brut ainsi obtenu est mis en contact avec une lessive de potasse étendue et bouillante. On maintient longtemps l'action de la chaleur, la plus grande partie du produit se dissout ; on filtre, et par le refroidissement le mélam précipite sous forme de poudre blanche. Claus conseille d'opérer dans une cornue : on chauffe vers 300 degrés dans un bain métallique tant que le sulfocyanate dégage des vapeurs. On continue comme ci-dessus.

Constitution. — Les conditions de formation du poliène et du mélam permettent de supposer que le mélam résulterait de la combinaison du cyanuramide et du poliène avec séparation d'ammoniaque :

$$C^{6}H^{6}Az^{6} + C^{6}H^{6}Az^{6} = AzH^{3} + C^{12}H^{9}Az^{11}.$$

Propriétés. — Poudre grenue, insoluble dans l'eau, décomposable par la chaleur en ammoniaque et mellon ou acide mellonique.

Le mélam est un corps indifférent.

Il se dissout dans les solutions chaudes de potasse moyennement concentrées et se précipite par le refroidissement, c'est même là un procédé de purification. Mais sous l'influence prolongée de la potasse plus concentrée il se transforme en mélamine, puis donne les dérivés de ce corps, c'est-à-dire l'amméline, l'ammélide et l'acide cyanurique.

La fusion avec la potasse donne du reste immédiatement du cyanate de potasse.

L'acide sulfurique concentré transforme à 100 degrés le mélam en mélamine, peut-être en amméline, et à 150 degrés en acide mélanurique (Jäger).

L'acide azotique concentré donne à chaud de l'acide cyanurique.

Les acides chlorhydrique et sulfurique étendus transforment le mélam en *amméline*, $C^6H^5Az^5O^2$.

AMMÉLINE.

Éq... $C^6H^5Az^5O^2$.

At... $C^3H^5Az^5O = Cy^3 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ AzH^2 \\ AzH^2 \end{array} \right. = AzH : C \left\langle \begin{array}{l} AzH.CO \\ AzH.C(AzH) \end{array} \right\rangle AzH$ (?).

Formation. — L'amméline prend naissance : 1° en faisant agir les acides concentrés ou les alcalis sur la mélamine (cyanuramide) ou sur le mélam (Liebig) :

$$C^6H^6Az^6 + H^2O^2 = C^6H^5Az^5O^2 + AzH^3;$$

2° Quand on sursature par l'acide chlorhydrique une solution alcaline dans laquelle on a dissous du chlorocyanamide :

$$C^6H^4ClAz^5 + H^2O^2 = C^6H^5Az^5O^2 + HCl.$$

Préparation. — On dissout ordinairement dans la potasse le mélam brut et on précipite la solution par le carbonate d'ammoniaque ou l'acide acétique. Il se forme un précipité blanc qu'on sépare et qu'on redissout dans l'acide azotique. Par concentration convenable on a des cristaux d'azotate d'amméline. De ces cristaux on précipite l'amméline soit par l'ammoniaque, soit par le carbonate d'ammoniaque.

Propriétés. — Poudre d'un blanc éclatant, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, soluble dans les liqueurs alcalines et dans les acides minéraux. Par précipitation ammoniacale on peut l'obtenir cristallisée.

La chaleur la transforme en ammoniaque et en mellon. Calcinée, elle donne de l'ammoniaque, de l'acide cyanurique et de l'hydromellon.

Sa solution dans la potasse est précipitée par l'acide acétique ou un sel ammoniacal.

Bien que l'ammoniaque ne la dissolve pas à froid, concentrée et bouillante elle la dissout, et dans cette liqueur l'azotate d'argent précipite de l'*amméline argentique*, $C^6H^4AgAz^5O^2$.

L'acide sulfurique concentré la décompose à chaud en ammoniaque, ammélide et acide cyanurique (Knapp).

On peut représenter comme il suit le mode général d'action des alcalis concentrés et des acides :

$$2\,C^6H^5Az^5O^2 + H^2O^2 = AzH^3 + \underbrace{C^{12}H^9Az^9O^6}_{\text{Ammélide.}}.$$

$$\underbrace{C^{12}H^9Az^9O^6}_{\text{Ammélide.}} + 3\,H^2O^2 = 3\,AzH^3 + \underbrace{2\,[C^2AzHO^2]^3}_{\text{Acide cyanurique.}}.$$

Par combinaison avec les acides minéraux, l'amméline donne des sels, partiellement décomposables par l'eau, avec précipitation d'amméline.

Sels d'amméline.

L'*azotate d'amméline*, $C^6H^5Az^5O^2.AzHO^6$, cristallise en longs prismes incolores, à 4 faces (Liebig), ou en aiguilles (Byk), que l'eau décompose en partie et qui ne sont stables qu'en présence d'un peu d'acide azotique.

La chaleur les décompose, comme l'indique l'équation suivante :

$$2\,C^6H^5Az^5O^2AzHO^6 = \underbrace{C^{12}H^9Az^9O^6}_{\text{Ammélide.}} + Az^2O^2 + H^2O^2 + AzHO^6.$$

L'*azotate d'amméline et d'argent*, $C^6H^5Az^5O^2.AgAzO^6$, est un précipité blanc cristallin, qui prend naissance par le mélange des solutions d'azotate d'amméline et d'azotate d'argent.

L'*amméline argentique*, $C^6H^4AgAz^5O^2$, est le précipité cristallin qui se forme quand à une solution ammoniacale d'amméline on ajoute de l'azotate d'argent (Laurent, Gerhardt).

On a attribué aussi à ce précipité la formule $C^6H^5Az^5O^2.AgHO^2$.

Il est facilement soluble dans l'ammoniaque (Byk).

DÉRIVÉS ALCOOLIQUES

DIMÉTHYLAMMÉLINE.

Éq... $C^{10}H^9Az^5O^2$.
At... $C^5H^9Az^5O = (CAz)^3(AzH.CH^3)^2.OH$.

On fait réagir le chlorure de diméthylamméline et l'acide chlorhydrique étendu, ou bien on chauffe ce chlorure à 200 degrés (Hofmann, *Berich. der deut. chem. Gesell.*, t. XVIII, p. 2770).

Après réaction on précipite par l'ammoniaque.

Ce corps donne un chlorhydrate, qui avec le chlorure de platine fournit des cristaux fins et longs, peu solubles.

ÉTHYLAMMÉLINE.

Éq... $C^{10}H^{9}Az^{5}O^{2}$.
At... $C^{3}H^{4}Az^{5}O(C^{2}H^{5})$.

On fait réagir l'ammoniaque et la cyanétholine. Cristaux fusibles à 190-200 degrés.

DIÉTHYLAMMÉLINE.

Éq... $C^{14}H^{13}Az^{5}O^{2}$.
At... $C^{3}H^{3}Az^{5}O(C^{2}H^{5})^{2}$.

On fait réagir le chlorure cyanurique et l'éthylamine, et on traite par l'acide chlorhydrique (Hofmann, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XVIII, p. 2776).

TRIÉTHYLAMMÉLINE.

Éq... $C^{18}H^{17}Az^{5}O^{2} = C^{6}H^{2}(C^{4}H^{5})^{3}Az^{5}O^{2}$.
At... $C^{9}H^{17}Az^{5}O = C^{3}H^{2}(C^{2}H^{5})^{3}Az^{5}O$.

Composé obtenu en chauffant de la triéthylamine avec le chlorhydrate (Hofmann).

Corps sirupeux, donnant un *chloroplatinate :*

$$(C^{18}H^{17}Az^{5}O^{2}.HCl)^{2}PtCl^{4},$$

cristallisé en prismes à 4 pans, très solubles dans l'eau et peu solubles dans l'alcool.

AMMÉLINE SULFURÉE.

Éq... $C^{6}H^{5}Az^{5}S^{2}$.
At... $C^{3}H^{5}Az^{5}S$.

Syn. — *Thioamméline.*

Par son mode de formation, la thioamméline se rattache au pseudo-sulfocyanogène.

Elle a été en effet obtenue par Ponomarew, en chauffant pendant trois heures 6 à 7 grammes de pseudo-sulfocyanogène à 100 degrés avec 40 c. c. d'ammoniaque aqueuse concentrée :

$$C^{6}HAz^{3}S^{6} + 4\,AzH^{3} = C^{6}H^{5}Az^{5}S^{2} + 2[AzH^{4}S^{2}].$$

Le contenu du tube à réaction est chauffé avec de l'eau jusqu'à ce qu'on ait chassé ou détruit le sulfure d'ammonium ; on filtre alors et on évapore le liquide filtré. Le corps qui reste est lavé à l'eau froide, dissous dans la soude étendue, puis précipité par l'acide acétique. D'une solution concentrée il précipite amorphe, d'une solution étendue il se sépare en grains cristallins.

Ce composé est soluble dans 145 parties d'eau bouillante. Les alcalis et les acides le dissolvent facilement.

Chauffé avec les alcalis, il donne de l'ammoniaque, du cyanate et du sulfocyanate de potasse.

A 200 degrés, l'ammoniaque concentrée donne de la mélamine et du sulfure d'ammonium :

$$C^6H^5Az^5S^2 + 3AzH^3 = \underbrace{C^6H^6Az^6}_{\text{Mélamine.}} + 2(AzH^4S).$$

L'acide azotique concentré donne facilement, même à froid, de l'amméline, $C^6H^5Az^5O^2$.

A 150-160 degrés, l'acide chlorhydrique concentré réagit conformément à l'équation ci-dessous :

$$C^6H^5Az^5S^2 + 2H^2O^2 + 2HCl = \underbrace{C^6H^3Az^3O^6}_{\text{Acide cyanurique.}} + 2AzH^4Cl + S^2.$$

Une solution ammoniacale d'azotate d'argent produit avec une solution ammoniacale de thioamméline, employée en excès, un précipité floconneux :

$$C^6H^4AgAz^5S^2.$$

Si la solution argentique ammoniacale est en excès, on a un précipité pulvérulent, dont la formule est $C^6H^3Ag^2Az^5S^2$ (Ponomarew).

DÉRIVÉS DU MÉLAM OU DE L'AMMÉLINE

ACIDE MÉLANURÉNIQUE

Éq... $C^6H^4Az^4O^4$.

At... $C^3H^4Az^4O^2 = AzH : C\left\langle\begin{matrix}AzH.CO\\AzH.CO\end{matrix}\right\rangle AzH.$

Syn. — *Acide mélanurique.*

Formation. — On chauffe du mélam ou de l'amméline avec de l'acide sulfurique concentré (Liebig).

On l'obtient par l'action prolongée de la chaleur sur l'urée (Liebig et Wöhler, Laurent et Gerhardt).

Il se forme aussi quand on chauffe à 100 degrés le cyanamide et du bromure de cyanogène (Cech, Dehmel).

On l'obtient en petite quantité par action du chlorure de carbonyle sur le gaz ammoniac (Bouchardat).

Préparation. — Quand on prépare cet acide avec l'urée, après avoir maintenu longtemps l'action de la chaleur, on reprend le mélange par l'eau bouillante qui dissout l'acide cyanurique et laisse une poudre blanche qui est l'acide mélanurénique.

Propriétés. — Poudre blanche, insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'ammoniaque, les alcalis et les acides.

A chaud, les alcalis ou les acides transforment ce corps en ammoniaque et en acide cyanurique.

Chauffé dans un courant de gaz carbonique, en présence d'un peu de vapeur d'eau, il donne du cyanamide (Drechsel).

Il se combine aux acides et donne ainsi des sels qui cristallisent facilement ; il paraît se combiner aux bases.

Combinaisons de l'acide mélanurénique.

Le *chlorhydrate*, $C^6H^4Az^4O^4.HCl$, est en aiguilles microscopiques.

L'*azotate*, $C^6H^4Az^4O^4.AzHO^6$, cristallise en houppes soyeuses.

Le *mélanurénate d'argent*, $C^6H^3AgAz^4O^4$, résulte de l'action de l'azotate d'argent sur une solution de l'acide dans l'ammoniaque concentrée (Laurent et Gerhardt).

Le *composé diargentique*, $C^6H^2Ag^2Az^4O^4$, paraît se former par addition d'azotate d'argent à une solution d'acide mélanurique dans la potasse étendue (Liebig). La formule attribuée à ce corps est douteuse.

Par le mélange des deux solutions, le composé diargentique précipite.

A cet acide se rattachent les *deux éthers :*

$$C^6H^2(C^2H^3)^2Az^4O^4 \quad \text{et} \quad C^6H^2(C^4H^5)^2Az^4O^4,$$

et l'*acide thiomélanurique* ou *sulfomélanurique*, $C^6H^4Az^4S^4$, dont on parlera plus loin.

AMMÉLIDE.

Éq... $C^{12}H^9Az^9O^6$.
At... $C^6H^9Az^9O^3$.

L'ammélide résulte, d'après Liebig, de l'action de l'acide sulfurique concentré sur l'amméline ou le mélam.

On a nié la production de l'ammélide dans ces conditions, il se formerait seulement de l'acide mélanurique (Gabriel et Jäger).

Il importe de ne point confondre cet ammélide, $C^{12}H^9Az^9O^6$ (ammélide de Liebig), avec l'ammélide de Gerhardt, $C^6H^4Az^4O^4$, lequel est l'acide mélanurique qu'on vient d'étudier.

Formation. — 1° L'ammélide de Liebig résulte de l'action de la chaleur sur l'azotate d'ammméline (Liebig, Knapp).

2° La chaleur transforme de même le mellonure de potassium, maintenu longtemps en présence d'une solution de potasse caustique, en cyanomélurate de potasse d'abord et finalement en ammélide, qu'on précipite de la liqueur alcaline par le chlorure d'ammonium (Henneberg).

3° On chauffe l'*isurétine*, $C^2H^4Az^2O^2$, au-dessus de son point de fusion.

5° On mélange le cyanamide avec un peu d'acide sulfurique à 65 pour 100 (Baumann):

$$6\,C^2Az^2H^2 + 3\,H^2O^2 + 3\,S^2H^2O^8 = C^{12}H^9Az^9O^6 + 3\,S^2(AzH^4)^2O^8.$$

Avec beaucoup d'acide sulfurique on n'obtient pas d'ammélide, mais de l'urée et du dicyanamide.

5° On chauffe de l'urée à 140-150 degrés avec un excès d'iodure de cyanogène (Pœnsgen).

Le corps obtenu a pour formule brute $C^4H^3Az^3O^2$, et d'après Hallwachs et Schmidt la formule vraie de ce corps est $3\,C^4H^3Az^3O^2 = C^{12}H^9Az^9O^6$, soit la formule de l'ammélide.

Propriétés. — Poudre blanche, insoluble dans l'eau, facilement soluble dans les acides et dans les alcalis, mais très peu soluble dans l'ammoniaque, ce qui la différencie de l'acide mélanurénique.

L'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique ne donnent point avec ce corps de composés cristallisés, tandis que l'acide azotique étendu tantôt donne des cristaux mal formés, tantôt n'en donne point (Gabriel).

Knapp a préparé avec l'azotate d'argent un composé qui est un *diazotate argentique d'ammélide*, $C^{12}H^9Az^9O^6.2\,AgAzO^6$. Ce corps cristallise. L'ammoniaque le transforme en *ammélide diargentique*, $C^{12}H^7Ag^2Az^9O^6$, très soluble dans l'ammoniaque et dans l'acide azotique.

Par une longue ébullition avec la potasse, l'ammélide se transforme en acide mélanurénique et ammoniaque :

$$C^{12}H^9Az^9O^6 + H^2O^2 = 2\,C^6H^4Az^4O^4 + AzH^3.$$

Acides sulfurés dérivant du mélam et de l'amméline.

ACIDE SULFOMÉLANURIQUE.

$C^6H^4Az^4S^4$.

Formation. — Cet acide se forme quand on chauffe à la température de l'ébullition du pseudo-sulfocyanogène et du sulfhydrate de potasse (Jamieson) :

$$2C^6HAz^3S^6 + 2H^2O^2 = C^6H^4Az^4S^4 + C^2O^4 + 2C^2AzHS^2 + 2S^2.$$

Il se forme aussi, mais en très petite quantité, quand on chauffe du pseudo-sulfocyanogène à 100 degrés avec une solution aqueuse d'ammoniaque. On obtient en même temps de la thioamméline.

Préparation. — On chauffe le pseudo-sulfocyanogène avec une solution saturée de sulfhydrate d'ammoniaque, tant qu'il se dégage de l'acide sulfhydrique; on filtre pour séparer un précipité de soufre et on évapore la liqueur filtrée. On a d'abord une poudre cristalline, puis de petites aiguilles cristallines de l'acide.

On traite cet acide par l'eau bouillante en présence de carbonate de baryte et le sel de baryte formé est décomposé par l'acide acétique (Ponomarew).

Propriétés. — Petites aiguilles cristallines, à réaction acide, à peine solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau bouillante; 1 partie se dissout dans 367 parties d'eau bouillante. Cet acide est beaucoup plus soluble dans une solution de sulfocyanate d'ammoniaque, presque insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

Il est monobasique, il décompose les carbonates.

Les acides forts le décomposent à chaud et donnent de l'acide cyanurique :

$$AzH^2(C^2Az)^3(HS^2)^2 + 3H^2O^2 = (C^2AzHO^2)^3 + AzH^3 + 2H^2S^2.$$

A l'ébullition la solution de soude le transforme en sulfure de sodium.

L'ammoniaque, en tube scellé, sous l'influence d'une température longtemps maintenue élevée, donne de la mélamine $C^6H^6Az^6$.

A 140-150 degrés l'acide sulfhydrique réagit : il se forme du mellon.

Sels.

Sel de soude, $C^6H^3NaAz^4S^4 + 1\,1/2\,H^2O^2$. — Il est cristallisé en tables.

Sel de potasse, $C^6H^3KAz^4S^4 + 1\,1/2\,H^2O^2$. — Prismes rhombiques, très solubles dans l'eau et dans l'alcool (Jamieson). Il renferme $2\,H^2O^2$ (Ponomarew).

Sel de magnésie, $(C^6H^3MgAz^4S^4)^2 + 6\,H^2O^2$. — Aiguilles très solubles dans l'eau.

Sel de chaux, $(C^6H^3CaAz^4S^4)^2 + 2\,H^2O^2$. — Cristaux tricliniques.

Sel de strontiane, $(C^6H^3SrAz^4S^4)^2 + 4\,H^2O^2$. — Tables tétragonales.

Sel de baryte, $(C^6H^3BaAz^4S^4)^2 + 5\,H^2O^2$. — Il est en aiguilles renfermant $5\,H^2O^2$ ou $6\,H^2O^2$ (Ponomarew). Cristaux monocliniques peu solubles dans l'eau froide.

Sel d'argent, $C^6H^3AgAz^4S^4$. — Précipité floconneux, très volumineux, insoluble dans l'eau.

Les métaux lourds donnent des sels amorphes qui se séparent à l'état de précipité insoluble.

ACIDES SULFOPRUSSIAMIQUES.

On connaît trois acides thioprussiamiques, qui tous trois entre 300 et 400 degrés donnent de l'ammoniaque, du sulfure de carbone, du soufre et du mélam (Claus, *Ann. der Chem. u. Phar.*, t. CLXXIX, p. 148).

L'acide chlorhydrique concentré donne avec eux à froid de la mélamine, et à chaud de l'ammoniaque, de l'acide sulfhydrique et de l'acide cyanurique.

Acide monosulfodiprussiamique, $C^{12}H^8Az^{10}S^2$. — On chauffe le sulfocyanate d'ammoniaque à feu nu, jusqu'à apparition d'une écume brune, épaisse; on maintient assez longtemps cette écume un peu forte. On laisse refroidir, on lave à l'eau froide et on reprend le résidu par l'eau bouillante. Le liquide étant encore chaud, il se sépare un peu d'acide; par concentration on obtient le reste. On filtre, on évapore à sec.

Le résidu de cette évaporation, traité par l'eau froide, est débarrassé du sulfocyanate d'ammoniaque qu'il peut renfermer, finalement on traite par l'alcool.

Par action de l'ammoniaque on dissout alors l'acide, et on le dégage ensuite de cette combinaison.

Propriétés. — L'acide monosulfodiprussiamique est en flocons ou en masses gélatineuses quand il est humide; sec, c'est une poudre grise. Il est insoluble dans l'alcool, et assez facilement soluble dans l'eau bouillante. La solution aqueuse a une réaction assez faiblement acide, et donne avec le chlorure de fer la même réaction colorée que les sulfocyanates. On différencie cependant facilement ces deux acides, car une solution d'acide monosulfodiprussiamique faite à chaud précipite par l'acétate de plomb, mais par addition d'eau et en chauffant le précipité ainsi obtenu se dissout.

Acide disulfodiprussiamique, $C^{12}H^7Az^9S^4$. — On chauffe du sulfocyanate d'ammoniaque jusqu'à formation marquée de vapeur et jusqu'à ce que le com-

posé, devenu brun, donne une écume brune épaisse. On maintient quelques instants à cette température, on laisse refroidir et on reprend par 2 à 3 volumes d'eau froide. La masse contient surtout du sulfocyanate d'ammoniaque et de la sulfo-urée qui se dissolvent. Une partie reste sans se dissoudre ; on la reprend par beaucoup d'eau à la température de l'ébullition, on filtre et on évapore. L'acide ainsi séparé est repris par de l'alcool aqueux, ce lavage enlève le sulfocyanate d'ammoniaque, et on dissout l'acide dans 400 fois son poids d'eau bouillante. Les cristaux qui par refroidissement se séparent de cette eau bouillante sont purifiés par recristallisation (Claus).

Propriétés. — C'est une poudre blanc jaunâtre, présentant une structure cristalline confuse. Elle est insoluble dans l'alcool, et difficilement soluble dans l'eau bouillante. La solution de ce corps présente une réaction acide et précipite les sels métalliques. L'azotate d'argent est précipité en blanc jaunâtre, le sulfure de cuivre en vert sale.

Disulfotriprussiamate d'ammoniaque, $C^{18}H^{13}Az^{15}S^{4}$. — Ce sel est retiré des eaux mères de la préparation de l'acide monosulfodiprussiamique. Au moyen de l'eau on l'a en poudre cristalline. Dans l'alcool il cristallise en petites aiguilles. Il est assez soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool bouillant, et presque insoluble dans l'alcool froid. La solution aqueuse a une réaction faiblement acide ; avec le chlorure ferrique elle donne une coloration rouge foncé et avec l'acétate de plomb, en solution concentrée, donne un précipité soluble dans l'eau bouillante.

La solution de potasse caustique en dégage à froid de l'ammoniaque.

CHLOROCYANAMIDE.

Éq... $C^6H^4ClAz^5$.

At... $C^3H^4ClAz^5 = AzH : C\left\langle\begin{matrix} Az : CCl \\ AzH.C(AzH) \end{matrix}\right\rangle AzH.$

Formation. — On le forme en faisant réagir l'ammoniaque aqueuse sur le chlorure de cyanogène solide (Liebig, Laurent et Gerhardt) :

$$C^6Az^3Cl^3 + 4AzH^3 = C^6H^4ClAz^5 + 2AzH^4Cl.$$

Propriétés. — Poudre peu soluble dans l'eau bouillante, qui chauffée se dédouble en acide chlorhydrique, chlorure d'ammonium et mellon. Une solution étendue de potasse dissout à chaud le chlorocyanamide en le décomposant :

$$C^6H^4ClAz^5 + H^2O^2 = HCl + \underbrace{C^6H^5Az^5O^2}_{\text{Amméline}}.$$

On peut concevoir quelques doutes sur la production de l'ammoniaque dans cette réaction.

MELLON.

Éq... $C^{12}H^3Az^9$.

At... $C^6H^3Az^9 = [(CAz)^2AzH]^3 = Az^3 \left\{ \begin{array}{l} 3CAz \\ 3CAz \\ H^3. \end{array} \right.$

Syn. — *Hydromellon.*

Le mellon, d'après sa formule, est un cyanotriamide secondaire. Liebig qui l'a découvert y avait méconnu d'abord la présence de l'hydrogène.

La formule du mellon, établie par Völckel, Laurent et Gerhardt, démontra que ce corps est isomère ou identique avec le dicyanuramide.

Formation. — On calcine modérément du mélam, de la mélamine, de l'amméline, du sulfocyanate d'ammoniaque ou de mercure, du chlorocyanamide ou du persulfocyanogène. Le mellon ainsi formé est plus ou moins pur.

En général dans ces réactions pyrogénées il se forme d'abord du mélam, qui par perte d'ammoniaque se transforme en mellon.

Préparation. — Le procédé le plus commode consiste à chauffer le chlorocyanamide au-dessous du rouge jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus ni acide chlorhydrique ni chlorhydrate d'ammoniaque.

Quand on chauffe l'amméline ou l'ammélide, on doit maintenir l'action de la chaleur jusqu'à cessation de dégagement de gaz ammoniac.

Propriétés. — Le mellon est une poudre jaune clair, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, les acides et les alcalis étendus. Au rouge il se décompose en azote, cyanogène et acide cyanhydrique. On dit avoir constaté l'ammoniaque dans ces produits de décomposition.

A chaud l'acide azotique le transforme en acide cyanilique, $C^6H^3Az^3O^6$, et ammoniaque (Liebig); la potasse donne du mellonure de potassium et de l'ammoniaque; si la potasse est concentrée et bouillante, on a de l'ammoniaque et un cyamélurate :

$$\underbrace{C^{12}H^3Az^9}_{\text{Mellon.}} + 3H^2O^2 = \underbrace{C^{12}Az^7H^3O^6}_{\text{Acide cyamélurique.}} + 2AzH^3.$$

Traité par le potassium, le mellon donne un mellonure :

$$2C^{12}Az^9H^3 + 6K = C^{18}K^3Az^{13} + 2AzH^3 + 3C^2AzK.$$

En chauffant au rouge le mellon et le cyanure de potassium, on obtient ce même mellonure tripotassique.

L'acide sulfurique dissout le mellon à chaud ; l'addition d'eau à cette solution

détermine la formation d'un précipité qui est probablement de l'acide cyamélurique.

Formule du mellon. — Nous avons déjà dit que Liebig avait laissé passer inaperçue la présence de l'hydrogène dans le mellon. Laurent et Gerhardt montrèrent que ce corps est hydrogéné; mais, vu ses propriétés négatives, même avec des analyses exactes, il est difficile d'établir la formule. Cependant la transformation en mellonure a permis de trancher la question.

Pour la formule $C^{12}Az^9H^3$ la composition élémentaire est: $C=35{,}82, H=1{,}49, Az=62{,}69$.

Or deux des analyses de Laurent et Gerhardt ont donné :

Carbone	35,73	35,8
Hydrogène	1,77	1,8
Azote	62,50	62,4

DÉRIVÉS DU MELLON

ACIDE MELLONIQUE.

Éq... $C^{18}H^3Az^{13}$.

At... $C^9H^3Az^{13} = Az^4 \left\{ \begin{matrix} 9CAz \\ H^3. \end{matrix} \right.$

SYN. — *Acide hydromellonique, Acide mellonhydrique.*

L'acide mellonique résulte de la condensation de 2 molécules de mellon avec perte d'ammoniaque, 2 molécules, et de cyanogène, 3 équivalents; ou encore et plus simplement on peut admettre que l'acide mellonique représente 3 molécules de mellon, moins 1 molécule d'ammoniaque, condensées en 2 molécules d'acide :

$$3C^{12}Az^9H^3 - AzH^3 = 2(C^{18}H^3Az^{13}).$$

Cette interprétation concorde avec le mode de formation de l'acide mellonique.

Formation. — 1° On fait bouillir du mellon avec une lessive de potasse :

$$3C^{12}H^3Az^9 + 6H^2O^2 = 2C^{18}H^3Az^{13} + AzH^3 + 6H^2O^2.$$
$$3C^{12}H^3Az^9 + 6KHO^2 = 2C^{18}K^3Az^{13} + AzH^3 + 6H^2O^2.$$

2° On fond du sulfocyanate de potasse avec du mélam ou du mellon et du protochlorure d'antimoine (Liebig) :

$$13C^2AzKS^2 = C^{18}K^3Az^{13} + 5K^2S^2 + C^2S^4.$$

Préparation. — Pour préparer le mellonure de potassium : 1° On fond le mélam (2 parties) avec le sulfocyanate de potasse (4 parties). On s'arrête quand du cyanogène se dégage.

2° On fond le prussiate jaune avec du soufre.

3° Il est préférable de verser peu à peu dans 7 parties de sulfocyanate de potasse fondu 3 parties de chlorure d'antimoine.

Du sulfure de carbone se dégage et il reste une masse brune que l'on pulvérise et qu'on chauffe dans un plat de fer jusqu'à fusion du sulfure d'antimoine formé.

On reprend par l'eau bouillante, on ajoute de l'oxyde de plomb hydraté, tant qu'il se forme un précipité noir. On filtre chaud, et par refroidissement le mellonure de potassium précipite. On le purifie par redissolution et recristallisation.

A la solution de ce sel on ajoute du chlorure mercurique qui la précipite en blanc. Ce précipité est dissous dans l'acide cyanhydrique, le mercure est précipité par l'hydrogène sulfuré. On filtre et on évapore. Il reste une solution d'acide mellonique. Une évaporation complète décompose l'acide qui n'est stable qu'à l'état de sel. On pourrait aussi décomposer le sel de plomb par l'acide sulfhydrique.

4° On chauffe le mélam tant qu'il dégage du gaz, et on fond avec de la potasse. Ce produit, repris par l'eau, additionné d'un peu d'acide acétique, abandonne le mellonure de potassium en cristaux (Volhard).

Propriétés. — L'acide mellonique n'est pas connu à l'état libre, mais seulement en solution aqueuse.

Cette solution présente une réaction fortement acide, et décompose les carbonates. Toutes les tentatives faites pour en isoler l'acide ont été sans résultats; même dans le vide il y a décomposition (Liebig, *Ann. der Chem. u. Phar.*, t. XCV, p. 270).

Les alcalis en excès agissent à l'ébullition sur le sel de potassium : le premier produit de décomposition est l'*acide cyanomélurique*, $C^{12}H^3Az^7O^6$.

L'acide chlorhydrique à chaud transforme ce même sel en chlorure d'ammonium, chlorure de potassium et acide cyanurique.

C'est un acide tribasique (Leibig).

Sels de l'acide mellonique ou hydromellonique. Mellonures.

Dans ces sels 1, 2 ou 3 H peuvent être remplacés par un métal.

Sels de potassium. — On en connaît trois :

Le *mellonure tripotassique*, $C^{18}K^3Az^{13} + 5\,H^2O^2$, est en cristaux blancs, brillants, efflorescents, perdant leur eau vers 200 degrés, solubles dans l'eau chaude et insolubles dans l'alcool. 100 parties d'eau froide dissolvent 2,67 de sel anhydre. Ce sel est très amer.

Chauffé au rouge, il dégage de l'azote et du cyanogène; il se forme aussi alors du cyanure de potassium (Liebig), du carbonate et du cyanure d'ammonium (Gmelin).

La potasse en solution, à l'ébullition, le décompose conformément à l'équation suivante :

$$2C^{18}K^{3}Az^{13} + 9H^{2}O^{2} = \underbrace{2C^{12}Az^{7}K^{3}O^{6}}_{\text{Cyamélurate de potasse.}} + \underbrace{C^{12}Az^{9}H^{9}O^{6}}_{\text{Ammélide.}} + 3AzH^{3}.$$

Le *mellonure dipotassique*, $C^{18}HK^{2}O^{13} + 3H^{2}O^{2}$, résulte de l'action de l'acide acétique sur une solution chaude du corps précédent.

Sel en cristaux clinorhombiques plats, décomposables par l'eau bouillante en sel tri et en sel monopotassique.

Le *mellonure monopotassique*, $C^{18}H^{2}KAz^{13}$, se forme soit par action de l'eau bouillante sur le sel dipotassique, soit plutôt par action de l'acide chlorhydrique chaud sur le sel tripotassique : il précipite alors de la solution.

Ce sel est insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante, et possède une réaction acide.

Certains sels alcalins, tels que l'acétate de potasse, augmentent sa solubilité.

Sels de sodium. — Ces sels ont été moins bien étudiés que ceux de potassium. Le sel trisodique obtenu avec le carbonate de soude et le sel tribarytique est en aiguilles blanches, soyeuses, solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool.

Le *mellonure d'ammonium*, obtenu avec le carbonate d'ammoniaque et le sel de baryum, cristallise hydraté.

Le *mellonure tribarytique*, $C^{18}Ba^{3}Az^{13} + 3H^{2}O^{2}$, est un précipité blanc, soluble dans beaucoup d'eau bouillante et s'en séparant à froid en petites aiguilles cristallines. Les cristaux renferment 20,9 pour 100 d'eau qu'ils perdent à 120 degrés.

Le *mellonure de strontium* est comparable au sel précédent.

Le *mellonure de calcium*, $C^{18}Ca^{3}Az^{13} + 2H^{2}O^{2}$, est assez soluble dans l'eau chaude. Il renferme 18 pour 100 d'eau de cristallisation.

Mellonure de magnésium.— Aiguilles fines, ne précipitant pas tout de suite.

Mellonure de nickel. — Précipité blanc bleuâtre.

Mellonure de cobalt. — Précipité teinte de fleur de pêcher.

Mellonure de cuivre. — Précipité vert, contenant 5 HO.

Mellonure de zinc, de cadmium. — Précipités blancs.

Mellonure de fer. — Le sel ferreux est blanc verdâtre. Le sel ferrique est jaune foncé.

Mellonure de manganèse. — Précipité blanc.

Mellonure de chrome. — Précipité blanc bleuâtre.

Mellonure de plomb. — Sel utilisable pour la préparation de l'acide. Renferme 14,1 pour 100 d'eau de cristallisation.

Mellonure de mercure. — Le sel mercureux est en flocons blancs.

Le sel mercurique, utilisé pour préparer l'acide, précipité à froid, est blanc et gélatineux ; précipité à chaud, il est pulvérulent, et constitué par des petits grains facilement solubles dans l'acide cyanhydrique étendu.

Le *sel d'argent*, $C^{18}Ag^{3}Az^{13}$, est un précipité hydraté ; il perd son eau à 120 degrés. Il s'obtient par action de l'azotate d'argent sur le sel tripotassique. Calciné, il laisse de l'argent et du paracyanogène, peut-être un paracyanure d'argent.

Mellonure d'or. — Il est obtenu avec le chlorure d'or et le sel tripotassique. Précipité blanc jaunâtre.

Mellonure de platine. — Précipité jaune brun.

ACIDE CYANOMÉLURIQUE.

Éq... $C^{12}H^{3}Az^{7}O^{6} + 2\,1/2\,H^{2}O^{2}$.
At... $C^{6}H^{3}Az^{7}O^{3} + 2\,1/2\,H^{2}O$.

Cet acide est obtenu, comme il a été dit plus haut, en chauffant longtemps du mellonure de potassium avec une lessive de potasse. Il se forme à la fois du cyanomélurate de potasse et du cyanomélurate d'ammoniaque (Henneberg). Volhard le prépare en chauffant le mélam tant qu'il se dégage des produits gazeux et en reprenant le résidu par de la lessive de potasse concentrée et bouillante.

Du sel de potassium on sépare l'acide par addition d'acide chlorhydrique.

Propriétés. — Précipité par l'acide chlorhydrique, c'est une poudre blanche soluble dans 420 parties d'eau à 17 degrés. C'est un acide tribasique, qui déplace l'acide carbonique. La chaleur le décompose en acides cyanique et cyanurique avec production de mellon.

A chaud, l'acide azotique le transforme, à la température de l'ébullition, en acide cyanurique, ou peut-être en acide cyanilique.

Sels de l'acide cyanomélurique.

Le *sel tripotassique*, $C^{12}K^{3}Az^{7}O^{6} + 3\,H^{2}O^{2}$, est doué d'une réaction fortement alcaline. Il cristallise en longues aiguilles, solubles à 18 degrés dans 7,4 parties d'eau, et dans 1 à 2 parties d'eau bouillante.

Le *sel monopotassique*, $C^{12}H^{2}KAz^{7}O^{6} + 2\,H^{2}O^{2}$, se forme par addition d'acide acétique au sel neutre.

Cristaux plats et fins à réaction acide.

Le *sel de baryte*, $C^{12}Ba^{3}Az^{7}O^{6} + HO$ à 120 degrés, est un précipité cristallin.

Le *sel d'argent*, $C^{12}Ag^{3}Az^{7}O^{6}$, est un précipité caillebotté, amorphe.

CHAPITRE X

SUITE DES AMIDES DES ACIDES MONOBASIQUES ET MONOALCOOLIQUES DE LA FORMULE

$C^{2n}H^{2n}O^{6}$.

I

Dans le chapitre précédent on a étudié l'acide carbonique et les amides qui en dérivent.

Nous décrivons ici les amides des autres acides de même formule générale.

II

AMIDES DE L'ACIDE GLYCOLLIQUE

GLYCOLLAMIDE.

Éq... $C^4H^5AzO^4 = C^4H(H^2O^2)O^2.AzH^2$.

At... $C^2H^5AzO^2 = \begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CO.AzH^2. \end{array}$

Syn. — *Glycolylamide.*

Formation. — 1° Ce corps, découvert par Dessaignes, se forme en chauffant au bain d'huile le tartronate d'ammoniaque;

2° En faisant agir l'ammoniaque à une douce chaleur sur le glycolide (Dessaignes).

3° On traite l'éther glycollique par l'ammoniaque en solution aqueuse (Heintz).

Préparation. — Quand on chauffe le tartronate d'ammoniaque, on constate que ce sel fond vers 150 degrés en dégageant beaucoup d'acide carbonique. Il reste un liquide sirupeux, incolore, probablement constitué par du glycolate d'ammoniaque. En continuant l'action de la chaleur il se forme dans le col de

la cornue des cristaux de carbonate d'ammoniaque et il reste une masse brune de glycollamide impur :

$$\underbrace{C^6H^7AzO^{10}}_{\text{Tartronate d'ammoniaque.}} = C^2O^4 + H^2O^2 + \underbrace{C^4H^5AzO^4}_{\text{Glycollamide.}}.$$

Propriétés. — Le glycollamide est solide, cristallisable, neutre au papier réactif (Heintz) ou légèrement acide (Dessaignes), très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, plus soluble dans l'alcool chaud.

Sa saveur est fade ou légèrement douceâtre.

Corps fusible à 120 degrés sans décomposition.

On a dit que cet amide s'unissait aux bases comme le glycocolle, mais on admet plutôt que le glycollamide ne s'unit point aux bases.

La potasse n'agit pas à froid sur le glycollamide, et à chaud donne de l'ammoniaque et du glycollate de potasse. Les acides aqueux exercent leur action dans les mêmes conditions.

Il ne dissout point l'oxyde de cuivre hydraté, ce qui le différencie de son isomère, la glycollamine.

A 100 degrés le glycollamide s'unit au gaz chlorhydrique pour donner un chlorhydrate huileux à chaud, difficilement cristallisable à froid, décomposable par la chaleur en chlorhydrate d'ammoniaque et glycolide :

$$\underbrace{C^4H^5AzO^4}_{\text{Glycollamide.}} + HCl = C^4H^5AzO^4.HCl.$$

$$C^4H^5AzO^4.HCl = \underbrace{C^4H^2O^4}_{\text{Glycolide.}} + \underbrace{AzH^4Cl}_{\text{Chlorure d'ammonium.}}.$$

Les différentes combinaisons du glycollamide ont été étudiées par Heintz (*Ann. d. Chem. u. Phar.*, t. CXXIII, p. 315).

Au glycollamide on peut rattacher le corps suivant.

ÉTHYLGLYCOLLAMIDE.

Eq... $C^8H^9AzO^4$.

At... $C^4H^9AzO^2 = \begin{matrix} CH^2.OC^2H^5 \\ | \\ CO.AzH^2 \end{matrix}$.

SYN. — *Ethoxacétamide.*

Il y a entre l'éthylglycollamide et l'éthylglycocolle ou éthylglycollamine les mêmes rapports qu'entre le glycollamide et la glycollamine en supposant dans chacun de ces deux corps un H remplacé par le radical hypothétique éthyle.

Soit, pour représenter ces composés, les formules atomiques suivantes :

$$\underbrace{\begin{array}{l} CH^2.AzH^2 \\ | \\ CO.OH, \end{array}}_{\text{Glycollamine.}} \text{ qui donnera } \underbrace{\begin{array}{l} CH^2 - AzH.C^2H^5 \\ | \\ COOH. \end{array}}_{\text{Éthylglycollamine.}}$$

$$\underbrace{\begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CO.AzH^2, \end{array}}_{\text{Glycollamide.}} \text{ qui donnera } \underbrace{\begin{array}{l} CH^2.O.C^2H^5 \\ | \\ CO.AzH^2. \end{array}}_{\text{Éthyl-glycollamide.}}$$

Remarquons de plus que ce dernier corps, l'éthylglycollamide, est encore isomère avec un autre composé, lequel est réellement un amide et qui résulte du remplacement de H dans l'amidogène du glycollamide par un radical éthyle. On peut supposer en effet :

$$\underbrace{\begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CO.AzH^2, \end{array}}_{\text{Glycollamide.}} \text{ donnant } \underbrace{\begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CO.AzH.C^2H^5. \end{array}}_{\text{Glycoléthylamide.}}$$

Ceci dit, revenons à l'étude de l'éthylglycollamide.

Formation. — On traite l'éthylglycollate d'éthyle (en at. $C^2H^5O.CH^2.COOC^2H^5$) par l'ammoniaque à froid (Heintz).

Préparation. — Pour préparer ce corps, il importe d'employer un grand excès d'ammoniaque aqueuse additionnée d'alcool. Dans ces conditions on obtient des cristaux d'éthylglycollamide.

Propriétés. — Cristaux prismatiques, étudiés par Haushofer (*Jahr.*, 1882, p. 362).

Ces cristaux sont solubles dans l'éther, dans l'eau et dans l'alcool, non déliquescents, fusibles au-dessous de 100 degrés et sublimables au-dessus de cette température. Le point d'ébullition de cette substance est de 225 degrés. L'acide chlorhydrique agit sur ce corps comme sur le glycollamide : il donne de l'acide éthylglycollique et du chlorhydrate d'ammoniaque.

La baryte détermine la même décomposition.

Avec le brome et la potasse il donne une urée dont la formule atomique de constitution est :

$$CO\begin{cases} AzH.C^2H^5O \\ AzH.CO.CH^2.OC^2H^5. \end{cases}$$

GLYCOLÉTHYLAMIDE.

Éq... $C^8H^9AzO^4$.

At... $C^4H^9AzO^2 = \begin{cases} CH^2.OH \\ CO.AzH.C^2H^5. \end{cases}$

Cet amide résultant du remplacement de H dans le groupement amidogène par le groupe éthyle est isomère avec le composé précédent. Il a également été obtenu par Heintz.

Formation. — Il convient de faire réagir à froid l'éthylamine sur l'éther glycollique :

$$\underbrace{C^4H^3.C^4H^5.O^6}_{\text{Éther éthylglycollique.}} + \underbrace{C^4H^5.H^2Az}_{\text{Éthylamine.}} = \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{C^4H^4(C^4H^5)AzO^4}_{\text{Glycoléthylamide.}}.$$

On fait réagir l'éthylamine sur le glycolide :

$$C^4H^7Az + C^4H^2O^4 = C^8H^9AzO^4.$$

Préparation. — Après réaction le produit résultant de cette action est mis à évaporer en présence d'acide sulfurique.

Propriétés. — Liquide épais incristallisable qui commence à bouillir vers 245 degrés et dont le point d'ébullition s'élève à 275 degrés. On peut cependant admettre comme point d'ébullition 250 degrés ; ce corps, traité par la baryte ou l'oxyde de cuivre, donne de l'éthylamine et du glycollate de baryte ou de cuivre.

Ce composé donne un chlorhydrate (Heintz). Ce chlorhydrate est sirupeux, et supporte une température de 100 degrés sans se décomposer.

DIGLYCOLLAMIDE.

Éq... $C^8H^4Az^2O^6$.

At... $C^4H^4Az^2O^3 = O\begin{cases} CH^2.CO.AzH^2 \\ CH^2.CO.AzH^2. \end{cases}$

On fait réagir à froid l'ammoniaque alcoolique et l'éther diglycollique (Heintz).

Le diglycollamide est en prismes rhombiques, très solubles dans l'eau bouillante et peu solubles dans l'alcool.

La chaleur le décompose en ammoniaque et diglycollimide; les alcalis donnent de l'ammoniaque et de l'acide diglycollique.

L'acide chlorhydrique s'y combine ; la combinaison formée est très instable, car l'eau suffit à la décomposer en chlorure d'ammonium et en acide diglycollique.

DIGLYCOLLIMIDE.

Éq... $C^8H^5AzO^6$.
At... $C^4H^5AzO^3 = O\langle{}^{CH^2.CO}_{CH^2.CO}\rangle AzH$.

Pour l'obtenir, on distille du diglycollate acide d'ammoniaque (Heintz, Wurtz).

Grandes aiguilles, fusibles à 142 degrés, solubles dans 57 parties d'eau à 14 degrés, très peu solubles dans l'alcool et dans l'éther à froid.

L'eau de baryte, sous l'influence de la chaleur, donne de l'acide diglycollamique ; avec la potasse concentrée on a facilement de l'acide diglycollique.

Cet imide ne se combine point aux acides, mais un équivalent d'hydrogène peut être remplacé par certains métaux. On a préparé le *diglycollimide argentique*, $C^8H^4AgAzO^6$, qui est un corps en tables cristallines obtenues par action de l'azotate d'argent et de l'ammoniaque sur le diglycollimide.

ACIDE DIGLYCOLLAMIQUE.

Éq... $C^8H^7AzO^8$.
At... $C^4H^7AzO^4 = AzH^2.CO.CH^2.O.CH^2.COOH$.

Formation. — On chauffe le diglycollamide avec de l'eau à 100 degrés (Heintz).

Préparation. — On traite le diglycollamide par une solution concentrée et froide de baryte, les deux corps étant en proportions équivalentes. On précipite par le gaz carbonique et on évapore à basse température la liqueur filtrée.

Le résidu est traité par l'alcool bouillant, et la partie qui reste insoluble est reprise par l'eau et précipitée par l'alcool ; le corps qui précipite alors est du diglycollamate de baryte.

De ce sel, on peut séparer l'acide.

Propriétés. — L'acide cristallise en prismes rhombiques, fusibles à 135 degrés. Il est très peu soluble dans l'eau froide et dans l'alcool, décomposable à chaud par les alcalis caustiques.

Il est cependant susceptible de se combiner aux bases. C'est ainsi qu'on connaît un *sel de baryte*, en petits cristaux, solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool.

THIOGLYCOLLAMIDE.

Éq... $C^4H^5AzS^2O^2$.
At... $C^2H^5AzSO = SH.CH^2.CO.AzH^2$.

On dirige un courant de gaz sulfhydrique dans une solution alcoolique concentrée de chloracétamide additionnée d'un peu d'ammoniaque; l'amide sulfuré formé reste en dissolution.

Petits prismes réunis en masses.

ÉTHYLTHIOGLYCOLLAMIDE.

Éq... $C^8H^9AzS^2O^2$.
At... $C^2H^5S.CH^2.CO.AzH^2$.

Il est obtenu par action de l'ammoniaque sur l'éther éthylique de forme at. $C^2H^5S.CH^2COC^2H^5$ (Clässon).

Longs prismes fusibles à 44 degrés, facilement solubles dans l'éther et dans l'alcool.

ACIDE THIODIGLYCOLLAMIQUE.

Éq... $C^8H^7AzS^2O^6$.
At... $S\langle\begin{matrix}CH^2CO.AzH^2\\CH^2.CO.OH.\end{matrix}$

Formation. — 1° Pour l'obtenir, on chauffe le sel ammoniac acide de l'acide thiodiglycollamidique à 145 degrés (Schulze).

2° On traite l'amide thiodiglycollique par la baryte en proportion équivalente, et en solution chaude et concentrée (Schulze).

Propriétés. — Prismes fusibles à 125 degrés, qui, chauffés fortement, donnent l'imide, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau bouillante.

Les principaux sels de cet acide sont les suivants :

Sel de baryte, $C^8H^6BaAzS^2O^6 + HO$. — Il est en petites aiguilles très solubles dans l'eau, et est précipité de cette solution par addition d'alcool.

Sel de chaux, $C^8H^6CaAzS^2O^6 + HO$. — Il cristallise en petites aiguilles.

Sel d'argent, $C^8H^6AgAzS^2O^6$. — Il cristallise dans l'eau bouillante.

Sels de plomb et de cuivre. — Ces deux sels sont solubles dans l'eau.

IMIDE.

Éq... $C^8H^5AzS^2O^4$.
At... $S\langle{}^{CH^2.CO}_{CH^2.CO}\rangle AzH$.

Formation. — On chauffe à 180-200 degrés le thioglycollate d'ammoniaque (Schulze).

Propriétés. —Cristaux plats ou aiguillés, fusibles à 128 degrés, peu solubles dans l'eau froide, sublimables, décomposables par l'eau de baryte. Le *composé argentique* $C^8H^4AgAzS^2O^4$ est en flocons solubles dans l'ammoniaque.

THIODIGLYCOLLAMIDE.

Éq... $C^8H^8Az^2S^2O^4$.
At... $C^4H^4SO^2(AzH^2)^2$.

On fait réagir en solution alcoolique l'amide chloracétique et le sulfure d'ammonium (Schulze). Cristaux petits, peu solubles dans l'eau froide, moins solubles encore dans l'alcool, qui, au contact des alcalis, en dégage de l'ammoniaque.

NITRILES DÉRIVÉS DE L'ACIDE GLYCOLLIQUE

NITRILE ÉTHYLGLYCOLLIQUE.

Éq... $C^8H^7AzO^2$.
At... $C^4H^7AzO = C^2H^5O.CH^2.CAz$.

On traite l'amide éthylglycollique par l'anhydride phosphorique (Henry).

Liquide à odeur aromatique, bouillant à 134-135 degrés, sous une pression de 750 millimètres.

Densité : 0,918 à 6 degrés; 0,9093 à 20 degrés.

Il est peu soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le gaz acide bromhydrique s'y combine; le composé formé est cristallisable, insoluble dans l'éther, et décomposé par l'eau.

NITRILE DE L'ACIDE MÉTHYLGLYCOLLIQUE BICHLORÉ.

Éq... $C^6H^3Cl^2AzO^2$.
At... $CH^3O.CCl^2.CAz$.

Syn. — *Dichlorométhoxylacétonitrile.*

On ajoute du méthylate de soude en solution très concentrée à un mélange de 2 molécules de trichloroacétonitrile et de 1 molécule d'alcool méthylique. On précipite par l'éther, dans la liqueur filtrée on dirige du gaz carbonique, on filtre de nouveau et on distille le liquide filtré en prenant soin de fractionner (Bauer).

Propriétés. — Liquide à odeur éthérée, bouillant à 148-149 degrés sous la pression de 732 millimètres.

Densité : 1,3885 à 15 degrés.

Il est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et les carbures d'hydrogène.

L'acide bromhydrique, gazeux et sec, le transforme en trichloracétamide :

$$C^2(C^2H^3)Cl^2O^2.C^2Az + HBr = C^2H^3Br + C^2HCl^2O^2.C^2Az.$$
$$C^2HCl^2O^2.C^2Az = HCl + C^2O^2Cl.C^2Az.$$
$$C^2HCl^2O^2.C^2Az + HCl = C^4Cl^3O^2.AzH^2.$$

Le *chloroplatinate*, $C^6H^3Cl^2AzO^2.PtCl^4$, est un précipité pulvérulent d'un beau rose foncé.

Sous l'influence du temps, ce nitrile donne un polymère (Bauer).

NITRILE ÉTHYLDICHLOROGLYCOLLIQUE.

Éq... $C^8H^5Cl^2AzO^2$.
At... $C^2H^5O.CCl^2.CAz$.

Syn. — *Dichloréthoxylacétonitrile.*

Même procédé de formation et de préparation que pour le composé méthylé de même constitution.

Liquide bouillant à 161-161°,5.

Densité : 1,3394 à 15°,5.

Il est comparable en tous points au composé méthylé. Son polymère fond à 171 degrés en se décomposant.

Les composés suivants sont à en rapprocher.

DICHLOROPROPIOXYLACÉTONITRILE.

Éq... $C^{10}H^{7}Cl^{2}AzO^{2}$.
At... $C^{3}H^{7}O.CCl^{2}.CAz$.

Liquide, bouillant à 182-184 degrés.
Densité : 1,2382 à 15°,5.
Le *chloroplatinate* est en cristaux rouge orangé.

DICHLORO-ISOBUTOXYLACÉTONITRILE.

Éq... $C^{12}H^{9}Cl^{2}AzO^{2}$.
At... $C^{4}H^{9}O.CCl^{2}.CAz$.

Liquide, bouillant à 195-197 degrés.
Densité : 1,2226 à 15°,5 (Bauer).
Le gaz chlorhydrique sec le décompose immédiatement en chlorure isobutyrique et trichloracétamide.

III

AMIDES DE L'ACIDE LACTIQUE $C^{6}H^{6}O^{6}$.

LACTAMIDE.

Éq... $C^{6}H^{7}AzO^{4}$.

At... $C^{3}H^{7}AzO^{2} = \begin{matrix} COAzH^{2} \\ | \\ CH.(OH)CH^{3} \end{matrix} = CH^{3}.CH(OH).CO.AzH^{2}$.

Formation. — L'amide lactique ou lactamide est isomère avec l'alanine et la sarcosine. Il se forme :

1° Quand on fait agir le gaz ammoniac sur le lactide (Pelouze) :

$$\underbrace{C^{6}H^{4}O^{4}}_{\text{Lactide.}} + AzH^{3} = \underbrace{C^{6}H^{7}AzO^{4}}_{\text{Lactamide.}};$$

2° Par action de la solution alcoolique d'ammoniaque sur le lactide (MM. Wurtz et Friedel);

3° Quand on sature d'ammoniaque l'éther lactique et qu'on abandonne le mélange (Brüning).

4° L'ammoniaque agissant sur l'anhydride lactique (acide dilactique) donne du lactate d'ammoniaque en même temps que du lactamide (Wislicenus).

Propriétés. — Petits prismes blancs, ou masses cristallines disposées en étoiles, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Il ne se combine ni aux acides ni aux bases.

Les acides et les alcalis bouillants le décomposent en ammoniaque et acide lactique.

Les cristaux de lactamide fondent à 74 degrés.

Le lactamide présente la même formule brute que la *lactamine.*

ACIDE LACTAMIDIQUE.

Éq... $C^6H^7AzO^4 = C^6H^4.AzH^3.O^4$.
At... $C^3H^7AzO^2 = CH^3.CH(AzH^2).COOH$.

SYN. — *Acide amidopropionique, Lactamine, Alanine.*

Ce composé amidogéné n'est point un amide, mais une base, ou exactement un alcali-acide. Il a donc été décrit parmi les alcalis artificiels (voy. *Alcalis artificiels,* p. 245 et suivantes).

DÉRIVÉS ÉTHYLÉS

On peut concevoir deux dérivés mono-éthylés : l'un résultant du remplacement de H dans le groupement acide par le radical éthyle et nommé *éthyllactamide* ou *lactaméthane ;* l'autre, du remplacement de H dans l'amidogène par le radical éthyle et nommé *lactéthylamide.*

Décrivons ces deux composés.

LACTAMÉTHANE.

Éq... $C^{10}H^{11}AzO^4$.
At... $C^5H^{11}AzO^2 = CH^3.CH(OC^2H^5).CO.AzH^2$.

C'est l'isomère du lactéthylamide.

Formation. — La lactaméthane se forme :

1° Quand on laisse en contact pendant environ quarante-huit heures de l'ammoniaque et de l'éther dilactique (Wurtz).

Ce procédé est un bon procédé de préparation ;

2° En chauffant en vase clos une solution alcoolique d'éther dilactique saturée d'ammoniaque. On évapore au bain-marie et la lactaméthane reste sous forme d'un liquide qui se concrète par le refroidissement en lamelles cristallines, grasses au toucher.

Propriétés. — La lactaméthane est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Fusible à 62-63 degrés, elle distille sans altération à 219 degrés, sous la pression de 761 millimètres.

La potasse à l'ébullition en dégage de l'ammoniaque en formant de l'éthyllactate de potasse, réaction qui confirme la formule atomique par laquelle on en représente la constitution.

LACTÉTHYLAMIDE.

Éq... $C^{10}H^{11}AzO^4$.
At... $C^5H^{11}AzO^2 = CH^3.CH(OH).CO.AzH.C^2H^5$.

Corps isomère de la lactaméthane : les formules de constitution font nettement ressortir les caractères de l'isomérie.

Formation. — Le lactéthylamide prend naissance quand on fait réagir l'éthylamine sur le lactide :

$$\underbrace{C^4H^5.H^2Az}_{\text{Éthylamine.}} + \underbrace{C^6H^4O^4}_{\text{Lactide.}} = C^{10}H^{11}AzO^4.$$

Par le contact des deux corps l'éthylamine entre en ébullition.

En vase clos, avec des produits secs, tout se prend en une masse cristalline.

Propriétés. — Le lactéthylamide, étant formé dans les conditions indiquées, est purifié par recristallisation dans l'alcool ; il fond à 48 degrés, et, par le fait d'une sursaturation, la masse fondue ne se solidifie qu'à 40 degrés, en même temps que la température remonte vers 46 degrés et même jusqu'à 46°,5.

Les alcalis dédoublent ce corps en éthylamine et acide lactique (MM. Wurtz et Friedel).

L'alanine peut fournir deux dérivés éthyliques, isomériques avec la lactaméthane et avec le lactéthylamide.

AMIDE TRICHLOROLACTIQUE.

Éq... $C^6H^4Cl^3AzO^4$.
At... $CCl^3.CH(OH).CO.AzH^2$.

Formation. — Une solution de cyanhydrate de chloral en présence d'acide sulfurique concentré est conservée pendant quelques jours. Au bout de ce temps, elle est précipitée par addition d'eau. On sépare alors l'amide au moyen de l'éther (Pinner, Fuchs).

Propriétés. — Fines aiguilles, fusibles à 95-96 degrés, peu solubles dans

l'eau froide, facilement solubles dans l'alcool et dans l'éther, moins solubles dans la benzine.

En supposant un H remplacé dans ce composé par de l'acétyle, on aura le *composé acétylé*, $C^6H^3(C^4H^3O^2)Cl^3AzO^4$, qui s'obtient par action de l'acide sulfurique concentré sur le cyanure de chloral acétylé en dissolution dans aussi peu d'acide acétique que possible; on attend quelques jours et on précipite par l'eau. On agite avec de l'éther (Pinner, Fuchs, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. X, p. 1060).

Propriétés. — Fines aiguilles, fusibles à 94-95 degrés, peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans la benzine et bien plus solubles dans l'alcool et dans l'éther.

LACTIMIDE.

Éq... $C^6H^5AzO^2$.

At... $C^3H^5AzO = C^2H^4\left\langle\begin{matrix}AzH\\ | \\ CO.\end{matrix}\right.$

Corps isomère avec le nitrile lactique.

Cet imide prend naissance quand on chauffe à 180-200 degrés de l'analine dans un courant de gaz chlorhydrique.

Aiguilles ou feuillets transparents ou incolores, fusibles à 275 degrés.

Corps facilement soluble dans l'eau et dans l'alcool.

NITRILES DE L'ACIDE LACTIQUE

NITRILE LACTIQUE.

Éq... $C^6H^5AzO^2$.

At... $C^3H^5AzO = CH^3.CH\left\langle\begin{matrix}OH\\ CAz.\end{matrix}\right.$

Syn. — *Éthylidène-cyanhydrine, Aldéhyde cyanhydrique.*

Composé formé par l'union directe de l'aldéhyde et de l'acide cyanhydrique anhydre; on fait réagir volumes égaux des deux corps et on maintient en contact pendant dix ou douze jours (Simpson, Gautier).

Liquide incolore, restant liquide à — 21 degrés, bouillant à 183 degrés, mais en se décomposant partiellement en aldéhyde et acide cyanhydrique. Il est soluble en toutes proportions dans l'eau et dans l'alcool.

La lessive de potasse le décompose en acide cyanhydrique et aldéhyde; l'acide chlorhydrique concentré le décompose à la température ordinaire en chlorure d'ammonium et acide lactique.

NITRILE TRICHLOROLACTIQUE.

Éq... $C^6H^2Cl^3AzO^2$.

At... $C^3H^2Cl^3AzO = CCl^3.CH\left\langle\begin{matrix}OH\\CAz.\end{matrix}\right.$

SYN. — *Chloral-cyanhydrique.*

Formation. — Ce composé se forme par action, à 120 degrés, du chloral et de l'acide cyanhydrique anhydre (Hagemann, Pinner, Bischoff).

Préparation. — Les conditions de la préparation de ce corps sont les suivantes, d'après Pinner :

On abandonne une solution de chloral hydraté, 1 partie, dans de l'acide cyanhydrique à 10 ou 12 pour 100, 1 partie, pendant un jour environ ; on maintient ensuite quelque temps dans un endroit frais, puis on évapore au bain-marie.

Propriétés. — Il cristallise dans l'eau ou dans le sulfure de carbone en prismes ou en tables rhombiques, fusibles à 60-61 degrés et bouillant sans altération à 215-220 degrés.

Il est facilement soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Les alcalis le décomposent en donnant $C^2HCl^3.C^2AzH$ et de l'acide formique.

Avec l'acide chlorhydrique concentré on forme de l'acide trichlorolactique.

Avec l'ammoniaque, on a par action de 3 équivalents d'ammoniaque sur 1 molécule de ce nitrile trichloré, 1 molécule de dichloroacétamide.

A chaud, l'azotate d'argent en précipite du cyanure d'argent.

Une solution aqueuse saturée d'hydrate de chloral additionnée d'une petite quantité d'acide cyanhydrique donne $3C^4HCl^3O^2.C^2AzH$ (Cech), qui cristallise en prismes dans l'éther ou dans la benzine. Ces cristaux fondent à 123 degrés ; ils sont insolubles dans l'eau, qui, à l'ébullition, en détermine la décomposition.

Chauffés avec l'alcool à 180 degrés, ils donnent de l'éther dichloracétique.

Quand on chauffe ce composé, il se sublime en se décomposant partiellement et à la distillation donne du chloral et du chloralide.

Dans le nitrile trichlorolactique on peut admettre 1 équivalent d'hydrogène remplacé par l'acétyle, soit le corps $C^{10}H^4Cl^3AzO^4$.

Ce dérivé acétylé se forme quand on chauffe le chloral-cyanhydrique avec les 2/3 de son poids d'acide acétique anhydre (Pinner, Fuchs). Il est en gros cristaux rhombiques, fusibles à 31 degrés, bouillant sans décomposition à 208 degrés, presque insolubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool.

La potasse concentrée le décompose peu à peu à froid en acide acétique, acide cyanhydrique et chloral. L'acide sulfurique le décompose aussi, même à froid.

NITRILE DIBROMOLACTIQUE.

Éq... $C^6H^3Br^2AzO^2$.
At... $C^3H^3Br^2AzO = CHBr^2.CH(OH).CAz$.

Pinner a constaté que l'acide cyanhydrique concentré se combine avec le dibromaldéhyde pour donner un composé huileux qui, par action des alcalis, régénère les composants, et par action de l'acide chlorhydrique concentré donne de l'ammoniaque et de l'acide dibromolactique (*Ann. der Chem. u. Phar.*, t. CLXXIX, p. 171).

NITRILE TRIBROMOLACTIQUE.

Éq... $C^6H^2Br^3AzO^2$.
At... $CBr^3.CH(OH).CAz$.

On chauffe l'hydrate de bromal avec de l'acide cyanhydrique concentré (Pinner).

Prismes très solubles dans l'eau, décomposés par les alcalis en bromal et par l'acide chlorhydrique concentré en acide tribromolactique.

NITRILE HYDRACRYLIQUE.

Éq... $C^6H^5AzO^2$.
At... $OH.CH^2.CH^2.CAz$.

Syn. — *Éthylène-cyanhydrine.*

On maintient pendant plusieurs jours à 50-60 degrés de l'oxyde d'éthylène et de l'acide cyanhydrique anhydre (Erlenmeyer).

Liquide, bouillant à 220-222 degrés, sous la pression de $723^{mm},5$.

Densité : 1,0588 à zéro.

Il est soluble en toutes proportions dans l'eau et dans l'alcool ; 100 parties d'éther en dissolvent 2,3 parties à 15 degrés.

L'acide chlorhydrique à chaud le décompose en chlorure d'ammonium. acide hydracrylique et acide acrylique.

Le nitrile hydracrylique n'étant autre chose que la monocyanhydrine du glycol (Wislicenus), on a, par action de la potasse, de l'ammoniaque et de l'acide hydracrylique :

$$C^4H^2(H^2O^2)(C^2AzH) + KHO^2 + H^2O^2 = \underbrace{C^6H^5KO^6}_{\text{Hydracrylate de potasse.}} + AzH^3.$$

IV

AMIDES DES ACIDES OXYBUTYRIQUES $C^8H^8O^6$.

α-MÉTHOXYLBUTYRAMIDE.

Eq... $C^{10}H^{11}AzO^4$.
At... $C^2H^5.CH(OCH^3).CO.AzH^2$.

On traite l'éther méthylique de l'acide α-méthoxylbutyrique par l'ammoniaque alcoolique (Duvillier).

Fines aiguilles, fusibles à 77-78 degrés et facilement volatiles.

α-ÉTHOXYLBUTYRAMIDE.

Éq... $C^{12}H^{13}AzO^4$.
At... $C^2H^5.CH(OC^2H^5).CO.AzH^2$.

Mêmes conditions de formation que l'amide précédent en partant du composé oxéthylé. On chauffe à 100 degrés (Duvillier).

Cristaux plats, fusibles à 68-69 degrés, volatils à 100 degrés, solubles dans l'eau, l'éther et l'alcool.

β-ÉTHOXYLBUTYRAMIDE.

Éq... $C^{12}H^{13}AzO^4$.
At... $CH^3.CH(OC^2H^5).CH^2.CO.AzH^2$.

On l'obtient en traitant par l'acide chlorhydrique concentré, l'action s'exerçant à froid, le nitrile de même constitution (Pinner, *Ber. d. deut. chem. Gesell.*, t. XII, p. 2057).

Cristaux, fusibles à 71 degrés.

NITRILES

β-ÉTHOXYLBUTYRONITRILE.

At... $CH^3.CH(OC^2H^5).CH^2.CAz$.

Voy. *Cyanure d'allyle*.

OXY-ISOBUTYRONITRILE.

At... $(CH^3)^2.C(OH).CAz$.

Voy. *Acétone*, in *Encyclop. chim.*, t. VII, p. 293 et suivantes.

CHLOROXY-ISOBUTYRONITRILE.

Éq... $C^8H^6ClAzO^2$.
At... $C^4H^6ClAzO = C^3H^5ClO.CAzH$ ou $CH^3.C(CH^2Cl.OH).CAz$.

Syn. — *Cyanhydrate de chloracétonitrile.*

On fait digérer de l'acétone monochloré, de l'alcool et de l'acide cyanhydrique concentré (Bischoff).

Huile soluble dans l'eau, que la distillation décompose. La soude en sépare de l'acide cyanhydrique. L'acide chlorhydrique fort donne de l'acide chloroxy-isobutyrique.

DICHLOROXY-ISOBUTYRONITRILE.

Éq... $C^8H^5ClAzO^2$.
At... $C^4H^5ClAzO = CH^3.C(CHCl^2.OH).CAz$.

Syn. — *Cyanhydrate de dichloracétone.*

On laisse digérer longtemps le dichloracétone et de l'acide cyanhydrique concentré (Bischoff).

Liquide, décomposable par la chaleur en dichloracétone et acide cyanhydrique.

Une combinaison différente, $2(C^6H^4Cl^2O^2)$, HC^2Az, résulte de l'action du cyanure de potassium en solution aqueuse sur le dichloracétone.

C'est un corps cristallisant dans l'eau.

CHLOROXYBUTYRONITRILE.

Éq... $C^8H^6ClAzO^2$.
At... C^4H^6ClAzO.

On chauffe à 120-150 degrés de l'épichlorhydrine et de l'acide cyanhydrique anhydre.

Liquide, non distillable sans décomposition, noircissant au-dessus de 200 degrés, et facilement soluble dans les dissolvants ordinaires. Les acides minéraux étendus le décomposent.

V

AMIDES DES ACIDES OXYVALÉRIQUES

TRICHLORO-α-OXYVALÉRAMIDE.

Éq... $C^{10}H^{8}Cl^{3}AzO^{4}$.
At... $C^{5}H^{8}Cl^{3}AzO^{2} = CH^{3}.CCl^{2}.CHCl.CH(OH).CO.AzH^{2}$.

Formation. — On fait réagir le chloralbutyl-cyanhydrique, 1 partie, et l'acide sulfurique, 5 parties.

Propriétés. — Cristaux, fusibles à 119 degrés, solubles dans l'alcool et l'éther, peu solubles dans l'eau et la benzine.

Dans la réaction qui donne naissance à ce composé, il se forme en même temps un amide de même formule, fusible à 96 degrés.

γ-OXYVALÉRANIDE.

Éq... $C^{10}H^{11}AzO^{4}$.
At... $C^{5}H^{11}AzO^{2} = CH^{3}.CH(OH).CH^{2}.CH^{2}.COAzH^{2}$.

Formation. — On chauffe à 100 degrés l'anhydride γ-oxyvalérique ou l'éther de cet acide avec de l'ammoniaque alcoolique (Neugebauer).

Propriétés. — Corps cristallisant, dans un mélange d'alcool et d'éther, en lamelles plates, fusibles à 50 degrés, solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther, le sulfure de carbone et la benzine.

Amide présentant peu de stabilité et se décomposant très facilement dans les conditions où les amides sont décomposés.

α-OXY-ISOVALÉRAMIDE.

Éq... $C^{10}H^{11}AzO^{4}$.
At... $(CH^{3})^{2}.CH.CH(OH).CO.AzH^{2}$..

On laisse en contact une solution de nitrile α-oxy-isovalérique avec le double de son volume d'acide chlorhydrique concentré et fumant. Ce mélange est abandonné en présence de chaux, et, le résidu étant traité par l'éther, on agite avec une solution de carbonate de soude (Lipp).

Grands cristaux plats, fusibles à 104 degrés, distillables sans décomposition, d'après ce qui a été dit ; mais ce fait ne semble point certain.

Ce corps est assez soluble dans l'eau et dans l'alcool, et difficilement soluble dans l'éther.

NITRILES

Formules. { Éq... $C^{10}H^9AzO^2$.
{ At... C^5H^9AzO.

NITRILE α-MÉTHYL-α-OXYBUTYRIQUE

Éq... $C^{10}H^9AzO^2$.
At... $C^2H^5.C(CH^3.OH).CAz$.

On fait réagir à 70-80 degrés du méthyléthylkétone et de l'acide cyanhydrique exempt d'eau (Böcking).

NITRILE α-OXY-ISOVALÉRIQUE.

At... $(CH^3)^2.CH.CH(OH).CAz$.

Quand on mêle de l'aldéhyde isobutylique et de l'acide cyanhydrique anhydre, ce nitrile se forme facilement (Lipp).

Huile, restant liquide à — 17 degrés.

Densité: 0,95612 à zéro.

Ce corps commence à bouillir à 135 degrés, puis se décompose; il se dissout dans 5 parties d'eau, est très soluble dans l'alcool et dans l'éther, et peu soluble dans l'éther de pétrole.

Il se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique fumant en donnant de l'oxyisovaléramide.

CYANHYDRATE DE CHLORAL BUTYLIQUE.

Éq... $C^{10}H^6Cl^3AzO^2 = C^8H^5Cl^3O^2.C^2AzH$.

At... $C^5H^6Cl^3AzO = CH^3.CHCl.CCl^2.CH \begin{cases} OH \\ CAz. \end{cases}$

Ce composé se forme quand on fait digérer de l'aldéhyde butyrique trichloré (chloral butylique) avec de l'acide cyanhydrique concentré (Pinner).

Cristaux fusibles à 101-102 degrés, bouillant en se décomposant beaucoup à 230 degrés, solubles dans l'alcool et dans l'éther, décomposables par la potasse.

Par digestion avec l'acide chlorhydrique fumant, on a l'acide $C^{10}H^7Cl^3O^6$.

L'ammoniaque alcoolique donne du chlorure et du cyanure d'ammonium, ainsi que du β-chlorocrotonamide (Pinner, Klein).

Par action de ce nitrile sur le chlorure acétique, on obtient un dérivé acétylé :

At... $CH^3.CHCl.CCl^2.CH \begin{cases} O.C^2H^3O \\ CAz, \end{cases}$

sous forme d'une huile jaunâtre, bouillant en se décomposant à 250-252 degrés.

LEUCINE.

Éq... $C^{12}H^{13}AzO^4 = C^{12}H^{10}(AzH^3)O^4$.
At... $C^6H^{13}AzO^2 = C^5H^{10}(AzH^2).COOH$.

Syn. — *Oxycaproamine, Acide leucamique, Acide amido-caproïque, Oxyde caséeux, Aposepidine.*

La leucine est un alcali-acide (voy. *Alcalis organiques artificiels*, p. 257 et suivantes). Son isomère est l'acide oxycaproïque.

VI

AMIDES OXYCAPROIQUES OU AMIDES DES ACIDES $C^{12}H^{12}O^6$.

AMIDE α-OXYCAPROÏQUE.

Éq... $C^{12}H^{13}AzO^4$.
At... $C^4H^9.CH(OH).CO.AzH^2$.

On abandonne l'éther éthylique avec de l'ammoniaque aqueuse concentrée (Jelisafow).

Cristaux plats, brillants, fusibles à 140-142 degrés, solubles dans l'alcool et l'eau bouillante, peu solubles dans l'éther.

NITRILES DE FORMULE

Éq... $C^{12}H^{11}AzO^2$.
At... $C^6H^{11}AzO$.

On en connaît deux.

NITRILE α-OXY-ISOBUTYLACÉTIQUE.

At... $(CH^3)^2.CH.CH^2.CH(OH).CAz$.

Ce nitrile, qui est le cyanhydrate d'isovaléraldéhyde, se forme par action de l'acide cyanhydrique sur l'aldéhyde isovalérique.

NITRILE DIÉTHYLOXALIQUE.

At... $(C^2H^5)^2.C(OH).CAz$.

On fait digérer du diéthylacétone et de l'acide cyanhydrique.
Liquide jaune, très soluble dans l'eau.
Par combinaison avec une molécule d'ammoniaque, il donne le nitrile de l'acide diéthylamidoacétique.

VII

AMIDES DES ACIDES $C^{14}H^{14}O^6$.

On a préparé l'amide suivant :

AMIDE α-OXYŒNANTHIQUE.

Éq... $C^{14}H^{15}AzO^4$.
At... $C^7H^{15}AzO^2 = C^5H^{11}.CH(OH).CO.AzH^2$.

Tables à 6 pans, fusibles à 147 degrés, solubles dans l'eau bouillante (Helms, *Ber. d. deut. chem. Gesell.*, t. VIII, p. 1170).

VIII

AMIDES DES ACIDES $C^{16}H^{16}O^6$.

AMIDE α-OXYCAPRYLIQUE.

At... $C^8H^{17}AzO^2 = C^6H^{13}.CH(OH).CO.AzH^2$.

Il résulte de l'action à 40 degrés de 1 1/2 partie d'acide chlorhydrique à 1,19 sur 1 partie de nitrile (Erlenmeyer, Sigel).
Cristaux fusibles à 150 degrés, peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'alcool.

NITRILE α-OXYCAPRYLIQUE.

At... $C^8H^{15}AzO = C^6H^{13}.CH(OH).CAz$.

On laisse en contact, à froid, volumes égaux d'œnanthol et d'acide cyanhydrique anhydre. La réaction est terminée quand, en mélangeant une petite quantité de ce liquide avec son volume d'acide chlorhydrique à 1,19, le tout reste limpide.

On continue alors l'opération au bain-marie (Erlenmeyer, Sigel).

Huile de densité égale à 0,9048 à 17 degrés, ne se solidifiant pas à — 16 degrés, légèrement soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool et dans l'éther.

A 110-115 degrés, on régénère de l'œnanthol et de l'acide cyanhydrique.

La potasse la décompose à froid, et donne de l'acide cyanhydrique.

Le carbonate de soude et mieux l'acide chlorhydrique la transforment en amide α-oxycaprylique.

AMIDES DES ACIDES MONOBASIQUES ET MONOALCOOLIQUES DE LA FORMULE

$C^{2n}H^{2n-6}O^6$, ou $C^{2n}H^{2n-8}.H^2O^2.O^4$.

I

AMIDE PYROMUCIQUE.

Éq... $C^{10}H^5AzO^4$.
At... $C^5H^5AzO^2 = C^5H^3O^2.AzH^2$.

Syn. — *Pyromucamide.*

Ce composé est isomérique avec l'acide carbopyrrolique.

Formation. — 1° On fait agir l'ammoniaque sur le chloropyromucyle (Liès-Bodart).

2° On chauffe pendant quelque temps à 110 degrés l'éther éthylpyromucique avec de l'ammoniaque aqueuse concentrée (Schwanert).

Propriétés. — Cristaux blancs, sublimables déjà vers 100 degrés, fusibles à 141-142 degrés (Wallach).

Un autre composé de même formule, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther et fusible à 130-132 degrés, a été décrit par Malaguti (*Compt. rend.*, 1846, t. XXII, p. 856).

PYROMUCAMIDE DIAMIDÉ.

Éq... $C^{10}H^6Az^2O^2$.
At... $C^5H^6Az^2O$.

Syn. — *Carbopyrrolamide.*

Composé obtenu par Malaguti.

Formation. — On distille le mucate d'ammoniaque. Il se forme en même temps du pyromucamide diamidé, du pyrrol et du carbonate d'ammoniaque.

Préparation. — On distille le mucate d'ammoniaque, par fractions de 100 grammes environ. On extrait l'amide par l'alcool et on le purifie par le noir : on fait cristalliser de nouveau dans l'alcool.

Le pyromucamide diamidé se forme en vertu de la formule suivante :

$$\underbrace{C^{12}H^{8}(AzH^{4})^{2}O^{16}}_{\text{Mucate d'ammoniaque.}} = C^{10}H^{6}Az^{2}O^{2} + C^{2}O^{4} + 5H^{2}O^{2}.$$

Propriétés. — Le pyromucamide diamidé est en cristaux lamellaires blancs et brillants, peu solubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool et dans l'éther. Ils fondent à 176°,5 et se solidifient en masse cristalline à 133 degrés.

Une solution aqueuse de baryte transforme ce corps à l'ébullition en ammoniaque et acide carbopyrrolique :

$$C^{10}H^{6}Az^{2}O^{2} + H^{2}O^{2} = AzH^{3} + C^{10}H^{5}AzO^{4}.$$

Schwanert regarde le pyromucamide diamidé comme l'amide de l'acide carbopyrrolique.

DÉRIVÉS DE L'AMIDE PYROMUCIQUE

PYROMUCO-ÉTHYLAMIDE.

Éq... $C^{14}H^{9}AzO^{4}$.
At... $C^{7}H^{9}AzO^{2} = C^{5}H^{3}O^{2}.AzH.C^{2}H^{5}$.

On fait réagir l'éthylamine et l'éther éthylpyromucique (Wallach).
Huile épaisse, bouillant à 258 degrés.

CHLOROPYROMUCO-ÉTHYLAMIDE.

Éq... $C^{14}H^{9}Cl^{2}AzO^{2}$.
At... $C^{7}H^{9}Cl^{2}AzO = C^{4}H^{3}O.CCl^{2}.AzH.C^{2}H^{5}$.

Ce nom a été donné à un corps cristallisable, résultant de l'action du perchlorure de phosphore sur l'amide éthylé précédent (Wallach).

AMIDE BROMOPYROMUCIQUE.

Éq... $C^{10}H^{4}BrAzO^{4}$.
At... $C^{5}H^{4}BrAzO^{2} = C^{5}H^{2}BrO^{2}.AzH^{2}$.

On connaît deux composés répondant à cette formule :

1° *Amide de l'acide* β. — Il résulte de l'action de l'ammoniaque aqueuse sur cet acide, ou sur son éther éthylique (Hill, Sanger).

Fines aiguilles brillantes, fusibles à 155-156 degrés, solubles dans l'alcool, assez solubles dans l'éther et le chloroforme à l'ébullition, presque insolubles dans les pétroles légers.

2° *Amide de l'acide* δ. — Il est obtenu en chauffant le sel ammoniacal de l'acide δ-bromé dans un courant de gaz ammoniac; il se forme encore avec l'éther de ce même acide et l'ammoniaque aqueuse en tubes scellés à 100 degrés.

Il cristallise dans l'eau bouillante en longues aiguilles brillantes, fusibles à 144-145 degrés, peu solubles dans l'eau froide, la benzine et le sulfure de carbone; à chaud, la benzine les dissout facilement; elles sont facilement solubles dans l'éther, l'alcool et le chloroforme.

AMIDE DE L'ACIDE BIBROMÉ.

Éq... $C^{10}H^3Br^2AzO^4$.
At... $C^5H^3Br^2AzO^2 = C^5HBr^2O^2.AzH^2$.

1° *Amide de l'acide* β γ. — Il est formé par réaction à 100 degrés de l'éther de cet acide et de l'ammoniaque aqueuse concentrée (Hill, Sanger). Il cristallise dans l'alcool en fines aiguilles brillantes, fusibles à 195-196 degrés, peu solubles dans l'eau bouillante. Ce corps est peu soluble dans l'éther, le chloroforme et la benzine, et ne se dissout qu'à l'état de traces dans le sulfure de carbone et le pétrole léger.

2° *Amide de l'acide* β δ. — Mêmes conditions de formation que l'amide précédent en partant de l'éther de l'acide β δ.

Il cristallise dans l'eau en longues aiguilles brillantes, fusibles à 175-176 degrés, très facilement solubles dans l'alcool, assez solubles dans l'éther, le chloroforme ou la benzine bouillante, et presque insolubles dans le sulfure de carbone et la ligroïne.

AMIDE DE L'ACIDE TRIBROMÉ.

Éq... $C^{10}H^2Br^3AzO^4$.
At... $C^5H^2Br^3AzO^2 = C^5Br^3O^2.AzH^2$.

On fait réagir à 100 degrés l'ammoniaque aqueuse concentrée et l'éther éthylique de l'acide tribromé (Hill, Sanger).

Cristallisé dans l'alcool en fines aiguilles, fusibles à 222-223 degrés, cet amide est presque insoluble dans le sulfure de carbone et l'éther de pétrole, peu soluble dans l'éther, le chloroforme ou la benzine, et facilement soluble dans l'alcool bouillant.

NITRILE PYROMUCIQUE.

Éq... $C^{10}H^{3}AzO^{2}$.
At... $C^{5}H^{3}AzO = C^{4}H^{3}O.CAz$.

On fait réagir le perchlorure de phosphore sur l'amide pyromucique (Wallach).

On peut remplacer le perchlorure de phosphore par l'anhydride phosphorique (Ciamician, Dennstedt).

Liquide ayant une odeur rappelant celle du benzonitrile, bouillant à 146-148 degrés, plus dense que l'eau.

Il est insoluble dans l'eau.

L'hydrogène dégagé en milieu acide le réduit et donne de la furfurylamine.

II

ACIDE ÉTHYLPYROMÉCONAMIQUE.

Éq... $C^{14}H^{9}AzO^{4}$.
At... $C^{7}H^{9}AzO^{2}$.

Formation. — 1° On évapore le dérivé acétylé de cet acide avec de l'eau (Mennel).

2° On chauffe à 210 degrés l'acide éthylcoménamique (Mennel) :

$$C^{10}H^{3}O^{4}.Az(C^{4}H^{5}).C^{2}O^{4}H = C^{2}O^{4} + C^{14}H^{9}AzO^{4}.$$

Propriétés. — Cet acide cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 166 degrés, très solubles dans l'eau, l'alcool et le chloroforme, peu solubles dans la benzine.

L'acide chlorhydrique concentré ne l'attaque pas même à 240 degrés ; l'amalgame de sodium en sépare de l'éthylamine.

Cet amide-acide se combine à l'acide chlorhydrique.

Le *chlorhydrate* formé, $C^{14}H^{9}AzO^{4}.HCl$, est en aiguilles présentant un éclat soyeux, et fusibles à 190-195 degrés.

DÉRIVÉ ACÉTYLÉ.

Éq... $C^{18}H^{11}AzO^6 = C^{14}H^8(C^4H^3O^2)AzO^4$.
At... $C^9H^{11}AzO^3 = C^7H^8AzO^2.C^2H^3O$.

On chauffe, pendant quatre heures environ, de l'acide éthylcoménamique avec un excès d'anhydride acétique. On opère en tubes scellés à 160 degrés (Mennel) :

$$C^{10}H^3O^4Az(C^4H^5).C^2O^4H + C^8H^6O^6 = C^{18}H^{11}AzO^6 + C^2O^4 + C^4H^4O^4.$$

Ce corps cristallise dans la benzine, en donnant une combinaison à molécules égales de benzine et de composé acétylé; cette combinaison, qui se présente sous forme de cristaux prismatiques, perd la benzine à 80 degrés en laissant un produit fusible à 140 degrés.

A l'ébullition, l'eau le transforme en acide acétique et acide éthylpyroméconamique.

AMIDES DES ACIDES MONOBASIQUES ET DIALCOOLIQUES DE LA FORMULE

$C^{2n}H^{2n}O^8$ ou $C^{2n}H^{2n-4}.H^2O^2.H^2O^2.O^4$.

ISOTRICHLOROGLYCÉRAMIDE.

Éq... $C^6H^4Cl^3AzO^6$.
At... $C^3H^4Cl^3AzO^3 = CCl^3.C(OH)^2.CO.AzH^2$.

Cet amide se rattache à l'acide glycérique, $C^6H^6O^8$.

Formation. — On fait réagir l'acide chlorhydrique concentré et le cyanure de trichloracétyle.

Préparation. — On ajoute 5 grammes de cyanure de trichloracétyle à la température de zéro à de l'acide chlorhydrique. La solution chlorhydrique a été saturée à zéro; elle doit être employée en quantité telle que 1 molécule de cyanure de trichloracétyle se trouve en présence de 2 molécules d'eau. Au bout de douze heures on lave au chloroforme les cristaux formés, et on les fait recristalliser dans l'éther (*Ber. der deutsche chem. Gesell.*, t. XIII, p. 1937).

Propriétés. — Amide cristallisant dans l'éther en lames épaisses, fusibles à 126°,5-127 degrés et donnant à plus haute température un composé répondant à la formule $C^6H^2Cl^3AzO^4$.

Les cristaux d'isotrichloroglycéramide sont peu solubles dans le chloroforme, la benzine, l'éther de pétrole et le sulfure de carbone, moyennement solubles dans l'éther et l'eau, très solubles dans l'alcool et dans l'acétone.

Le *composé* $C^6H^2Cl^3AzO^4$ a été représenté par la formule atomique :

$$C^3H^2Cl^3AzO^2 = CCl^3.C(OH)\langle \begin{matrix} CO \\ | \\ AzH. \end{matrix}$$

Cette formule de constitution est douteuse. On a dit déjà comment il se forme, mais on peut l'obtenir aussi à plus basse température, même au-dessous du point de fusion de l'amide à la condition de maintenir longtemps l'action de la chaleur.

C'est une poudre fusible à 218 degrés; rapidement et assez fortement chauffée, elle se sublime, sans fondre, en petits prismes ou en cristaux lamellaires; elle est très soluble dans l'éther, peu soluble dans l'eau (Claisen, Antweiler, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XIII, p. 1937).

CHAPITRE XI

AMIDES DES ACIDES BIBASIQUES ET MONOALCOOLIQUES

I

AMIDES DE L'ACIDE TARTRONIQUE

L'acide tartronique, $C^6H^4O^{10}$, donne un tartronate acide d'ammoniaque, qui cristallise en beaux prismes et qui se dédouble quand on le chauffe à 150 degrés pendant quelques heures en gaz carbonique, eau et glycollamide, conformément à la formule :

$$C^6H^3.AzH^4.O^{10} = C^2O^4 + H^2O^2 + \underbrace{C^4H^5AzO^4}_{\text{Glycollamide}}.$$

De ce sel dérive l'acide tartronamique, de même que du tartronatre neutre d'ammoniaque dérive le tartronamide.

ACIDE TARTRONAMIQUE.

Éq... $C^6H^5AzO^8$.

At... $C^3H^5AzO^4 = OH.CH\begin{cases}CO.AzH^2\\CO.OH.\end{cases}$

Formation. — On chauffe pendant vingt heures environ du dialurate de soude en dissolution dans 17 parties d'eau (Menschutkine, *Ann. der Chem. und Phar.*, t. CLXXXII, p. 82).

Préparation. — Sous l'influence de la chaleur, le dialurate de soude donne du gaz carbonique, de l'ammoniaque et du tartronamate de soude. Après évaporation, dans des conditions telles qu'il reste un peu moins du quart de l'eau employée primitivement avec le dialurate d'ammoniaque, on ajoute de l'acide sulfurique en quantité juste suffisante pour se combiner à la soude.

L'acide tartronamique, alors séparé, cristallise dans l'eau.

Propriétés. — Cet acide cristallise en grandes aiguilles ou en prismes, fusibles en se décomposant à 160 degrés, très difficilement solubles dans l'éther, difficilement solubles dans l'eau froide et solubles dans l'alcool.

Sous l'influence de l'eau de baryte bouillante, cet acide-amide est décomposé.

En qualité d'acide, il donne des sels, les tartronamates.

Tartronamates.

Sel de potasse. — Il renferme une molécule d'eau.

Sel de baryte, $C^6H^4BaAzO^8 + HO$. — Prismes assez mal formés, très solubles dans l'eau, et dont la solution se décompose à 100 degrés.

Sel de plomb, $(C^6H^4PbAzO^8)^2 + HO$. — Il est en aiguilles, très solubles dans l'eau bouillante.

Sel d'argent, $C^6H^4AgAzO^8$. — Composé en aiguilles cristallines ou en petits prismes, peu solubles dans l'eau froide.

TARTRONAMIDE.

Éq... $C^6H^6Az^2O^6$.
At... $C^3H^6Az^2O^3 = OH.CH\begin{cases}CO.AzH^2\\CO.AzH^2\end{cases}$.

Formation. — On traite l'éther diéthyltartronique par l'ammoniaque aqueuse concentrée (Freund).

Propriétés. — Cet amide cristallise dans un mélange d'eau et d'alcool en aiguilles brillantes, fusibles à 198 degrés (Freund), à 195-196 degrés (Pinner); il est peu soluble à froid dans l'eau et dans l'alcool.

II

AMIDES DES ACIDES $C^8H^6O^{10}$.

AMIDE MALIQUE.

Éq... $C^8H^8Az^2O^6$.
At... $C^4H^8Az^2O^3 = C^4H^4O^3(AzH^2)^2$.

On sature l'éther diéthylmalique avec du gaz ammoniac sec. Il se forme ainsi, au bout de vingt-quatre heures environ, une masse confusément cristalline, qui est $C^8H^4O^6(AzH^2).O^2C^4H^5$. Ce composé est dissous dans l'alcool et par action de l'ammoniaque donne du malamide.

Le malamide cristallise dans l'eau en prismes rectangulaires.

AMIDE ACIDE DE L'ACIDE MÉTHYLTARTRONIQUE OU ACIDE MÉTHYLTARTRONAMIQUE.

Éq.. $C^8H^7AzO^8$.
At... $C^4H^7AzO^4 = CH^3.C(OH)(CO.AzH^2).COOH$.

Syn. — *Acide oxéthylsuccinamique.*

C'est un corps sirupeux, susceptible, en vertu de sa fonction acide, de donner des sels.

Parmi ces sels, le *sel de zinc* qui cristallise avec une quantité d'eau non déterminée est une poudre cristalline, très soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. Il a été préparé par Böttinger (*Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XIV, p. 88).

AMIDES DES ACIDES BIBASIQUES ET DIALCOOLIQUES.

I

AMIDES TARTRIQUES

L'acide tartrique étant bibasique et donnant comme tel un tartrate neutre diammonique et un tartrate acide monoammonique, on obtiendra par perte de 2 molécules d'eau du premier sel un tartramide; par perte de 1 molécule d'eau du second sel, un amide-acide, l'acide tartramique, qui, perdant lui-même une nouvelle molécule d'eau, donnera théoriquement le composé imidé nommé tartrimide. On connaît, en effet, le phényltartrimide, dérivé du tartrate acide de phénylaminine.

Figurons ces composés :

$$C^8H^6O^{12}.2AzH^3 - 2H^2O^2 = \underbrace{C^8H^8Az^2O^8}_{\text{Tartramide.}}$$

$$C^8H^6O^{12}.AzH^3 - H^2O^2 = \underbrace{C^8H^7AzO^{10}}_{\text{Acide tartramique.}}$$

$$C^8H^6O^{12}.AzH^3 - 2H^2O^2 = \underbrace{C^8H^5AzO^8}_{\text{Tartrimide.}}$$

Aux différents acides tartriques correspondent des dérivés amidés différents. Examinons ces composés.

TARTRAMIDES.

Éq... $C^8H^8Az^2O^8$.
At... $C^4H^8Az^2O^4 = C^4H^4O^4(AzH^2)^2$
$= CO.AzH^2.CH(OH).CH.(OH).CO.AzH^2$.

TARTRAMIDE DROIT.

Formation. — On sature de gaz ammoniac une solution alcoolique d'éther éthyltartrique. Des aiguilles cristallines se déposent, on les sépare et on les fait recristalliser dans l'eau.

Préparation. — Quand on utilise pour préparer le tartramide la réaction précédente, il importe d'opérer avec du gaz ammoniac sec ; car l'ammoniaque aqueuse, agissant à 100 degrés sur l'éther tartrique, donne du tartrate d'ammoniaque et du tartramate.

Propriétés. — Le tartramide droit est en beaux cristaux orthorhombiques. Formes : $b^{1/2}$, m, h^3, e^1 et rarement a^1 ; angles : $mm = 101°6'$; h^3h^3, $= 135°14'$; $e^1e^1 = 136°21'$; $b^{1/2}\,e^1 = 135°26'$.

On obtient des cristaux hémièdres en faisant cristalliser dans l'eau additionnée d'un peu d'ammoniaque.

Pouvoir rotatoire $[\alpha]^j = +134°$.

Le tartramide droit a été combiné au malamide gauche. Cette combinaison est en cristaux transparents solubles à 20 degrés dans 5,5 parties d'eau. Le pouvoir rotatoire $[\alpha]^j = +43°02'$.

Le tartramide réduit facilement l'oxyde d'argent ; en solution concentrée et bouillante, il dissout l'oxyde mercurique, et, par le refroidissement, il se sépare un corps auquel on a assigné la formule $C^{32}H^{26}Az^8O^{32}.Hg^6$, lequel est vraisemblablement un mélange. Ce corps complexe est insoluble dans l'eau et soluble dans l'acide chlorhydrique ; on a fait réagir sur lui l'éther éthyliodhydrique, il n'y a pas eu action. Le tartramide ne s'unit pas aux acides.

TARTRAMIDE GAUCHE.

Corps ressemblant au tartramide droit, mais présentant l'hémiédrie inverse.

Il a été combiné au malamide gauche. Cette combinaison cristallise en fines aiguilles soyeuses, solubles à 19 degrés dans moins de 3 parties d'eau. $[\alpha]^j = -95°7'$.

AMIDE RACÉMIQUE.

$$C^{16}H^{16}Az^{4}O^{16} = C^{8}H^{8}Az^{2}O^{8}.C^{8}H^{8}Az^{2}O^{8}.$$

C'est une combinaison de tartramide droit et de tartramide gauche.

Formation. — On traite l'éther éthylracémique par l'ammoniaque alcoolique.

Propriétés. — Cristaux tantôt anhydres, tantôt hydratés. Les cristaux hydratés sont souvent hémitropes ; ils sont efflorescents. Les formes cristallines des deux modifications dérivent toutes deux du prisme clinorhombique.

Amide anhydre, formes observées : $m, p, e^{1}, e^{1/2}$; angles : $mm = 93°22'$; $mp = 94°12'$; $e^{1}p = 131°14'$.

ACIDE TARTRAMIQUE.

Éq... $C^{8}H^{7}AzO^{10}$.

At... $C^{4}H^{7}AzO^{5} = C^{4}H^{4}O^{4}\left\langle\begin{matrix} OH \\ AzH^{2} \end{matrix}\right. = AzH^{2}.CO.C^{2}H^{2}(OH)^{2}.CO^{2}H.$

Formation. — 1° L'acide tartramique a été obtenu par Laurent (1845) en faisant passer un courant de gaz ammoniac sur de l'acide tartrique arrosé d'alcool. On obtient, dans ces conditions, deux couches liquides : la supérieure est de l'alcool, l'inférieure renferme le tartramate d'ammoniaque.

2° Le tartramate d'éthyle ou tartraméthane résulte aussi de l'action ménagée de l'alcool ammoniacal sur le tartrate d'éthyle. Décomposé avec soin par les alcalis, il fournit de l'acide tartramique, tandis que l'ammoniaque le convertit en tartramide.

Préparation. — Quand on chauffe à 100 degrés le tartrate d'éthyle avec de l'ammoniaque aqueuse et concentrée, il se forme un mélange de tartrate et de tartramate d'ammoniaque en proportions variables selon les conditions de l'action. Une action suffisamment prolongée détruirait la totalité du tartramate. Par évaporation, le premier produit qui cristallise est du tartrate d'ammoniaque, en cristaux efflorescents; finalement se forment des masses dures de tartramate d'ammoniaque. On purifie ce dernier sel par cristallisation, on le traite par l'alcool et le chlorure de calcium, enfin le sel de chaux formé est décomposé par l'acide oxalique.

Le tartramate d'ammoniaque, dans le procédé Laurent, se sépare, car il est insoluble dans l'alcool; mais ce sel est soluble dans l'eau en toutes proportions, et par addition d'alcool à cette solution aqueuse, on le précipite à l'état liquide. Sous l'influence de la chaleur, il perd de l'eau et devient solide en prenant une structure légèrement cristalline. Il importe de remarquer qu'il ne décompose

pas le chlorure de calcium en solution aqueuse, et que par addition d'alcool, le tartramate de chaux se sépare : il est décomposé comme il a été dit plus haut.

Propriétés. — L'acide tartramique est en cristaux orthorhombiques. Formes : $m, b^{1/4}, a^{1/2}, e^1, g^1$; angles : $mm = 107°34'$; $e^1e^1 = 107°54'$; $a^{1/2}a^{1/2} = 53°25'$.

L'acide tartramique est très soluble dans l'eau.

L'acide tartramique gauche est en tous points comparable à l'acide tartramique droit. La forme $b^{1/4}$, qui, pour l'acide droit, existe seulement à l'état de tétraèdre droit, est, avec l'acide tartramique gauche, à l'état de tétraèdre gauche.

Tartramates.

Tartramate d'ammoniaque. — Croûtes cristallines.

Tartramate de baryte, $C^8H^6BaAzO^{10} + 4H^2O^2$. — Croûtes cristallines perdant la moitié de leur eau à 100 degrés.

Tartramate de chaux, $C^8H^6CaAzO^{10} + 3H^2O^2$. — A propos de la préparation de l'acide, on a vu les conditions de formation de ce sel. Il se forme par réaction du chlorure de calcium sur le tartramate d'ammoniaque en présence d'alcool.

Cristaux tétraédriques très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

Ce sel ne donne pas de précipité avec le perchlorure de platine.

A l'ébullition, une solution aqueuse de tartramate de chaux se décompose à la longue en tartrate acide de chaux et ammoniaque.

Tartramate de plomb, $C^8H^4Pb^3AzO^{10}$. — Ce sel a été obtenu par addition d'ammoniaque à un mélange de tartramate de chaux et d'acétate de plomb.

TARTRAMATE D'ÉTHYLE.

Éq... $C^8H^6.C^4H^5.AzO^{10}$.
At... $C^4H^6.C^2H^5.AzO^5$.

Le tartramate d'éthyle ou tartraméthane est obtenu par action ménagée de l'alcool ammoniacal employé en petite quantité sur l'acide éthyl-tartrique, ou éther éthyl-tartrique acide.

Il est à la fois éther, alcool, amide et acide monobasique.

II

NITRILES D'ACIDES DE LA FORMULE $C^{2n}H^{2n-2}O^{12}$.

On connaît le nitrile dioxyadipinique.

NITRILE DIOXYADIPINIQUE.

Éq... $C^{12}H^{8}Az^{2}O^{4}$.
At... $C^{6}H^{8}Az^{2}O^{2} = CAz.CH^{2}.CH(OH).CH(OH).CH^{2}.CAz$ (?).

Formation. — On chauffe l'anhydride $C^{8}H^{6}O^{4}$ de l'érythrite à 50-55 degrés avec de l'acide cyanhydrique anhydre (Przybytek, *Ber. der. deut. chem. Gesell.*, t. XVII, p. 1094).

Propriétés. — Corps amorphe, très peu soluble dans l'eau et presque insoluble dans l'éther.

AMIDES D'ACIDES-ALCOOLS BIBASIQUES ET TÉTRA-ALCOOLIQUES,

de la formule $C^{2n}H^{2n-2}O^{16}$.

I

AMIDE DE L'ACIDE SACCHARIQUE

SACCHARAMIDE.

Éq... $C^{12}H^{12}Az^{2}O^{12}$.
At... $C^{6}H^{12}Az^{2}O^{6} = C^{4}H^{4}(OH)^{4}(CO.AzH^{2})^{2}$.

Formation. — On fait agir le gaz ammoniac sec sur le saccharate d'éthyle (W. Heintz).

Préparation. — Le saccharate d'éthyle étant en dissolution dans une petite quantité d'alcool absolu, on ajoute à cette solution huit fois son volume d'éther, et l'on fait passer dans la liqueur un courant de gaz ammoniac sec. Un corps

visqueux jaunâtre se dépose, on le sépare et on le laisse sécher; on le traite ensuite par l'eau froide, qui enlève une matière colorante jaune et laisse l'amide sous forme d'une poudre blanche.

En faisant réagir de nouveau l'ammoniaque gazeuse sur la solution éthérée, on obtient une nouvelle quantité de saccharamide en petits cristaux aciculaires.

Propriétés. — Corps à réaction légèrement alcaline, soluble dans l'eau tiède, sans décomposition, et déposant, par le refroidissement, en petites lamelles hexagonales. Au microscope, la mesure de deux angles opposés a donné 117° 15′, et des quatre autres 121° 30′.

L'eau bouillante transforme le saccharamide en saccharate d'ammoniaque, qui, lui-même, par évaporation, est transformé en saccharate acide.

Les cristaux de saccharamide sont insolubles dans l'éther même bouillant, et solubles en petite quantité dans l'alcool absolu bouillant.

Cet amide se dédouble sous l'influence des acides étendus. La décomposition est si facile, que pour doser l'azote du saccharamide, le mieux est de le décomposer par l'acide chlorhydrique et de précipiter l'ammoniaque avec le chlorure de platine.

II

AMIDE DE L'ACIDE MUCIQUE

MUCAMIDE.

Éq... $C^{12}H^{12}Az^{2}O^{12}$.
At... $C^{6}H^{12}Az^{2}O^{6} = C^{6}H^{8}O^{6}(AzH^{2})^{2}$.

On fait réagir l'ammoniaque sur l'éther diéthylmucamique (Malaguti).

Cet amide cristallise dans l'eau en petits cristaux microscopiques, dont la densité est 1,589 à 13°,5.

Il est un peu soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

Par distillation sèche, il donne du carbo-pyrrolamide, de l'acide carbonique, de l'ammoniaque, du paracyanogène et un peu d'acide pyromucique.

DÉHYDROMUCAMIDE.

Éq... $C^{12}H^{6}Az^{2}O^{6}$.
At... $C^{6}H^{6}Az^{2}O^{3} = C^{4}H^{2}O\begin{cases}CO.AzH^{2}\\CO.AzH^{2}.\end{cases}$

De l'acide mucique rapprochons l'acide déhydromucique, qui en diffère par perte de 3 molécules d'eau.

$$\underbrace{C^{12}H^{10}O^{16}}_{\text{Acide mucique.}} - 3\,H^2O^2 = \underbrace{C^{12}H^4O^{10}}_{\text{Acide déhydromucique.}}$$

On obtient l'amide par action du gaz ammoniac sec, sur une solution de chlorure déhydromucique, $C^{12}H^2O^6Cl^2$, dans l'éther absolu (Klinkhardt).

Il cristallise, au moyen de l'eau bouillante, en aiguilles. Il est à peu près insoluble dans l'eau froide, l'alcool et l'éther, et très soluble dans l'eau bouillante.

Chauffé à 240 degrés, il ne fond point.

CHAPITRE XII

AMIDES DES ACIDES TRIBASIQUES ET MONOALCOOLIQUES

I

AMIDES DE L'ACIDE CITRIQUE, $C^{12}H^{8}O^{14}$.

L'acide citrique étant un acide tribasique, on conçoit l'existence d'amides dérivant de chacun des sels ammoniacaux. Ainsi on pourrait avoir :

Acide citramique....... $C^{12}H^{7}AzO^{10} = \underbrace{C^{12}H^{7}(AzH^{4})O^{14}}_{\text{Citrate monoammonique.}} - 2H^{2}O^{2}$.

Citrimide............ $C^{12}H^{8}Az^{2}O^{8} = \underbrace{C^{12}H^{6}(AzH^{4})^{2}O^{14}}_{\text{Citrate biammonique.}} - 3H^{2}O^{2}$.

Acide citrobiamique.... $C^{12}H^{10}Az^{2}O^{10} = \underbrace{C^{12}H^{6}(AzH^{4})^{2}O^{14}}_{\text{Citrate biammonique.}} - 2H^{2}O^{2}$.

Citramide............ $C^{12}H^{11}Az^{3}O^{8} = \underbrace{C^{12}H^{5}(AzH^{4})^{3}O^{14}}_{\text{Citrate triammonique.}} - 3H^{2}O^{2}$.

On conçoit de même l'existence d'alcalamides et d'amides-alcalamides dérivant d'un citrate d'ammoniaque et d'amine. Enfin, on peut supposer des amides résultant de déshydratations autres que celles indiquées ci-dessus.

Le premier amide citrique a été obtenu en 1851 par Demondésir, qui prépara le citramide.

ACIDE CITROMONOAMINIQUE.

Éq... $C^{12}H^{9}AzO^{12}$.
At... $C^{6}H^{9}AzO^{6} = OH.C^{3}H^{4}(CO^{2}H).CO.AzH^{2}$.

Formation. — Ce corps se forme dans la préparation du citramide.

Préparation. — Les eaux mères de la préparation du citramide contiennent de l'acide citromonoaminique et de l'acide citrodiaminique. On les addi-

tionne d'azotate d'argent, puis on ajoute avec précaution de l'ammoniaque. Dans ces conditions, le sel ammoniacal de l'acide citromonoaminique précipite le premier.

Du sel ammoniacal on pourra dégager l'acide.

Propriétés. — Cristaux fusibles à 138 degrés. Ils sont solubles surtout dans l'eau, sont bien moins solubles dans l'alcool, et insolubles dans l'éther.

L'eau bouillante décompose très rapidement cet acide en ammoniaque et acide citrique.

L'acide sulfurique concentré agit sur lui comme il agit sur le citramide. C'est un acide bibasique.

Le *sel diargentique*, ou *sel neutre*, est anhydre à 100 degrés; c'est un précipité pulvérulent blanc jaunâtre.

Par déshydratation de l'acide citromonoaminique on obtient un acide qui en diffère par 2 molécules d'eau et qui est nommé acide citrazinique.

ACIDE CITRAZINIQUE.

Éq... $C^{12}H^5AzO^8$.
At... $C^6H^5AzO^4 = (OH)^2.C^5H^2Az.COOH$.

SYN. — *Acide dioxypyridinocarbonique* (?).

Formation. — Cet acide résulte de l'action à 70-75 degrés de l'acide sulfurique (4 à 5 parties) sur le citramide, l'acide citromonoaminique ou l'acide citrodiaminique (2 parties) (Behrmann, Hofmann); soit la réaction :

$$\underbrace{C^{12}H^{11}Az^3O^8}_{\text{Citramide.}} = \underbrace{C^{12}H^5AzO^8}_{\text{Acide citrazinique.}} + 2AzH^3.$$

$$\underbrace{C^{12}H^9AzO^{12}}_{\text{Acide citromonoamique.}} = \underbrace{C^{12}H^5AzO^8}_{\text{Acide citrazinique.}} + 2H^2O^2.$$

Préparation. — L'acide citrazinique s'étant formé dans l'une des réactions précédentes, on ajoute deux à trois volumes d'eau, on sépare le précipité qui se forme et on le purifie par dissolution dans l'ammoniaque, et précipitation par l'acide chlorhydrique.

Propriétés. — Cet acide est bibasique, il est en petits cristaux microscopiques plats, se formant bien dans l'acide chlorhydrique concentré.

Sous l'influence de la chaleur ils ne fondent point, mais noircissent au delà de 300 degrés.

Ce corps est très soluble dans l'eau bouillante, peu soluble dans l'acide chlorhydrique, même concentré, très soluble dans les alcalis caustiques ou

carbonatés. Les solutions alcalines se colorent sous l'influence de l'air ; la solution ammoniacale spécialement prend rapidement une belle coloration bleue. Cette coloration bleue est le résultat d'une oxydation, car on peut la déterminer rapidement par action de l'acide nitreux, et en l'absence de l'air, les dissolutions alcalines, même à chaud, sont sans action. Les alcalis en fusion donnent du cyanure alcalin et de l'acide oxalique. L'hydrogène, résultant de l'action de l'acide chlorhydrique sur l'étain, à la température de l'ébullition donne de l'ammoniaque et de l'acide tricarballylique : 1 molécule de l'acide fixe alors 2 molécules d'eau et 1 molécule d'hydrogène. Le perchlorure de phosphore donne de l'acide dichloro-para-pyridinocarbonique.

Les citrazinates des bases terreuses sont peu solubles ; ils prennent la coloration bleue, quand ils sont humides, très rapidement en présence de l'air. Les principaux dérivés de cet acide sont les suivants :

ÉTHER MÉTHYLIQUE.

Éq... $C^{14}H^{7}AzO^{8}$.
At... $C^{6}H^{4}AzO^{4}.CH^{3}$.

Cet éther est obtenu en faisant réagir l'acide sur l'alcool méthylique en présence d'acide chlorhydrique (Hofmann, Behrmann).

Il est en lamelles brillantes, décomposables par la chaleur au-dessus de 220 degrés en prenant une coloration brune ; il est cependant partiellement sublimable.

Ce corps est peu soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, et soluble dans les alcalis sans altération.

ÉTHER ÉTHYLIQUE.

Éq... $C^{16}H^{9}AzO^{8}$.
At... $C^{6}H^{4}AzO^{4}.C^{2}H^{5}$.

Même mode de formation que pour l'éther méthylique auquel il est en tous points comparable.

DÉRIVÉ DIACÉTYLÉ.

Éq... $C^{20}H^{9}AzO^{12}$.
At... $C^{6}H^{3}AzO^{4}(C^{2}H^{3}O)^{2}$.

Il se forme en faisant dissoudre l'acide citrazinique dans l'anhydride acétique bouillant (Behrmann, Hofmann, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XVII, p. 2691). Composé cristallisable, se décomposant sous l'influence de l'eau ou de l'alcool.

ACIDE CITRODIAMIQUE.

Éq... $C^{12}H^{10}Az^2O^{10}$.
At... $C^6H^{10}Az^2O^5 = C^6H^6O^5(AzH^2)^2$, ou $OH.C^3H^4(CO.OH)(CO.AzH^2)^2$.

Formation. — L'éther méthyl ou éthylcitrique neutre, traité par l'ammoniaque aqueuse, donne à la fois du citramide, de l'acide citromonoamique et de l'acide citrodiamique.

Préparation. — On opère comme pour préparer le citramide. Les eaux mères de la préparation du citramide sont évaporées à consistance sirupeuse; on acidule alors avec de l'acide azotique ordinaire, puis on ajoute de l'alcool et un peu d'éther; l'acide citrodiamique précipite alors. On le reprend par l'eau, la solution aqueuse est précipitée par l'alcool (Behrmann, Hofmann).

Propriétés. — Cet amide est un acide monobasique. Il est en cristaux lamellaires, fusibles à 158 degrés, très solubles dans l'eau, presque insolubles dans l'alcool et dans l'éther.

Sous l'influence de la chaleur il dégage de l'ammoniaque. L'acide sulfurique concentré le transforme en acide citrazinique.

Les sels sont ordinairement solubles dans l'eau. Son *sel d'argent* est une poudre cristalline, difficilement soluble dans l'eau.

CITRAMIDE.

Éq... $C^{12}H^{11}Az^3O^8$.
At... $C^6H^{11}Az^3O^4 = OH.C^3H^4(CO.AzH^2)^3$.

Formation. — Il se forme cristallisé par action du citrate d'éthyle ou de méthyle sur l'ammoniaque alcoolique (Demondésir).

On peut remplacer l'ammoniaque alcoolique par l'ammoniaque aqueuse (Behrmann, Hofmann, Savandinaki, Kämmerer).

Préparation. — On laisse longtemps en contact 1 partie d'éther méthylcitrique et 4 à 5 parties d'ammoniaque aqueuse, de densité égale à 0,88.

Il importe de tenir compte du degré de l'ammoniaque, car de l'ammoniaque plus étendue donne très peu de citramide et beaucoup d'acides citromonoamique et citrodiamique.

Propriétés. — Amide cristallisable, insoluble dans l'alcool et dans l'éther, peu soluble dans l'eau froide : 100 parties d'eau à 18 degrés en dissolvent 2,7 parties; 100 parties d'eau à 100 degrés en dissolvent 33,3 parties.

Chauffé à 200 et quelques degrés, il brunit; à 210-215 degrés, il fond en un liquide noir.

Chauffé avec de l'acide chlorhydrique concentré, ou avec de l'acide sulfurique, il donne de l'acide citrazinique.

L'acide citrique donne des amides avec les bases aromatiques. Il en sera parlé plus loin.

II

AMIDES DE L'ACIDE MÉCONIQUE, ET DE SON DÉRIVÉ L'ACIDE COMÉNIQUE

L'acide méconique, $C^{14}H^4O^{14}$, a été considéré comme un acide tribasique et monoalcoolique; dans ce cas la formule atomique de constitution serait :

$$C^7H^4O^7 = C^4 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ (CO.OH)^3; \end{array} \right.$$

mais il convient d'élever des doutes sur la tribasicité de l'acide méconique. Des recherches récentes conduiraient à l'envisager plutôt comme un acide triatomique et bibasique. La formule deviendrait :

$$At\ldots\ C^7H^4O^7 = C^5HO^2 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ (CO.OH)^2. \end{array} \right.$$

On devrait alors décrire les amides de cet acide avec ceux des acides bibasiques et monoalcooliques; mais peut-être même doit-on considérer cet acide comme un acide aromatique.

Quoiqu'il en soit de ce point théorique, nous décrirons ici ses amides.

ACIDE MÉCONAMIQUE.

Éq... $C^{14}H^5AzO^{12} + H^2O^2$.
At... $C^7H^5AzO^6 + H^2O = C^5HO^2(OH)(CO.OH)(CO.AzH^2) + H^2O$.

A une solution dans l'eau chaude de méconate monométhylique on ajoute de l'ammoniaque en excès; il se forme un précipité jaune de méconamate d'ammoniaque, $C^{14}H^4.AzH^4.AzO^{12}$. Ce sel, dissous dans l'eau chaude et traité par l'acide chlorhydrique, fournit l'acide méconamique qui cristallise en aiguilles blanches.

La potasse à chaud en dégage l'ammoniaque et régénère l'acide méconique (Mennel, *Jour. für prakt. Chem.* [2], t. XXVI, p. 449).

COMÉNAMIDE.

Éq... $C^{12}H^5AzO^8$.
At... $C^6H^5AzO^4 = OH.C^5H^2O^2.CO.AzH^2$.

L'acide méconique, chauffé à 220 degrés, ou soumis à l'ébullition avec l'eau ou l'acide chlorhydrique étendu, se décompose en acide coménique et gaz carbonique :

$$\underbrace{C^{14}H^4O^{14}}_{\text{Acide méconique.}} = \underbrace{C^{12}H^4O^{10}}_{\text{Acide coménique.}} + C^2O^4.$$

De cet acide dérive le coménamide. Il se forme par action prolongée de l'ammoniaque sur une solution éthérée d'éther éthylcoménique. L'amide précipite à l'état de combinaison ammoniacale. Par action de l'acide chlorhydrique on met l'amide en liberté (Reibstein).

Cet amide cristallise dans l'eau bouillante en lamelles, et est très peu soluble dans l'eau froide et dans l'alcool concentré.

Les lessives alcalines chaudes en dégagent l'ammoniaque et régénèrent l'acide.

La solution aqueuse donne avec le perchlorure de fer une coloration rouge. Il se combine aux bases.

Le *sel ammoniacal,* lequel se forme dans la préparation même de l'amide, est peu soluble dans l'eau froide. Il est très instable, car il abandonne l'ammoniaque dans un exsiccateur à acide sulfurique.

Le *sel de potasse,* $C^{12}H^4KAzO^8 + H^2O^2$, cristallise en petites aiguilles jaunâtres, très solubles dans l'eau même froide, et insolubles dans l'alcool.

AMIDES DES ACIDES TRIBASIQUES ET DIALCOOLIQUES.

A l'*acide désoxalique,*

Éq... $C^{10}H^6O^{16}$,

At... $C^5H^6O^8 = \begin{array}{l} C.OH(CO^2H)^2 \\ | \\ CH(OH).CO^2H, \end{array}$

se rattache un composé amidé complexe, qui a été obtenu par action de l'ammoniaque alcoolique sur l'éther triéthylique de l'acide désoxalique.

C'est une poudre rouge foncé, très soluble dans l'eau, dont la formule est, après dessiccation à 100 degrés, $C^{12}H^{12}Az^4O^{10} + H^2O^2$ (Brunner).

En fait, ce corps peut être considéré comme l'amide du désoxalate triammonique, combiné à 1 molécule d'ammoniaque.

CHAPITRE XIII

AMIDES DES ACIDES ÉTHERS

ACIDES SULFAMIQUES ET SULFAMIDÉS.

Étant donné un acide bi- ou polybasique, par combinaison avec 1 molécule d'alcool et élimination de 1 molécule d'eau, il donne un éther-acide ou acide-éther, soit :

$$S^2H^2O^8 + C^4H^4.H^2O^2 = H^2O^2 + C^4H^4.S^2H^2O^8.$$

Le sel ammoniacal de cet éther-acide, moins 1 molécule d'eau, donnera un amide; le sel formé par une amine et cet éther-acide, moins 1 molécule d'eau, donnera un alcalamide, soit :

$$C^4H^4.S^2H^2O^8.AzH^3 - H^2O^2 = C^4H^4.S^2HO^6.AzH^2.$$
$$C^4H^4.S^2H^2O^8.AzH^2R - H^2O^2 = C^4H^4.S^2HO^6.AzHR.$$

Si l'on suppose :

$$S^2H^2O^8 + AzH^3 - H^2O^2 = S^2H^3AzO^6, \text{ ou } S^2O^6H.AzH^2,$$

on a un acide sulfamique.

Cet acide n'est point à classer parmi les amides dérivés des acides-éthers, mais c'est évidemment un amide-acide.

Étant donné un amide-acide ainsi constitué, on peut supposer un H remplacé par un radical alcoolique R ; on a :

$$AzH^2.S^2O^6R \quad \text{ou} \quad AzHR.S^2O^6H.$$

Sans nous arrêter aux cas où plusieurs R remplacent plusieurs H, constatons simplement que le premier composé est l'éther d'un acide sulfamique ; le second est un alcalamide acide. Ces derniers composés sont les mieux étudiés. Il importe de différencier théoriquement les différents composés dont il vient d'être parlé ; mais nous les décrirons ensemble, car tout acide sulfamique peut donner des amides.

SULFAMATE DE MÉTHYLE.

Éq... $C^2H^5AzS^2O^6$.
At... $CH^5AzSO^3 = AzH^2.SO^2.OCH^3$.

SYN. — *Sulfaméthylane.*

Corps obtenu par Dumas et Péligot.

Quand on dirige un courant de gaz ammoniac sec dans du sulfate de méthyle, celui-ci ne tarde pas à s'échauffer et se convertit en une masse cristalline molle, qui paraît être un mélange de sulfate de méthyle et de sulfaméthylane. On obtient ce dernier corps en traitant du sulfate de méthyle par l'ammoniaque liquide. La réaction est très violente, car en agitant les deux corps et en opérant seulement sur 8 à 10 grammes de sulfate de méthyle, la masse est projetée, comme par une sorte d'explosion, en dehors du vase dans lequel on opère; le liquide produit par la réaction, abandonné dans le vide sec, fournit des cristaux de sulfaméthylane.

Ce sont de belles lames transparentes, larges et très déliquescentes.

Remarquons que l'analyse du produit n'a pas été faite.

ACIDE DIMÉTHYLSULFAMIQUE.

Éq... $C^4H^7AzS^2O^6$.
At... $C^2H^7AzSO^3 = Az(CH^3)^2.SO^2.OH$.

On fait bouillir le chlorure diméthylsulfamique avec de l'eau (Behrend). On évapore et on fait recristalliser le résidu dans l'alcool.

Il cristallise dans l'alcool en grandes tables à 6 pans, fusibles en se décomposant à 165 degrés, très solubles dans l'eau et dans l'alcool bouillant, et à peine solubles dans l'éther. Par ébullition avec l'eau, la lessive de potasse ou l'acide azotique étendu, il se décompose très lentement en diméthylamine et en acide sulfurique. C'est un acide fort, dont les sels sont solubles dans l'eau. Il est monobasique.

Le *sel de baryte* cristallise avec 1 équivalent d'eau, ou avec 2 équivalents d'eau pour la formule atomique ; il est en lamelles.

Le *sel de plomb* a même formule ; il cristallise dans l'alcool en lamelles. Il est très soluble dans l'eau.

Le *sel d'argent*, $C^4H^6AgAzS^2O^6 + H^2O^2$, est très soluble dans l'eau. Il se sépare de sa solution alcoolique par addition d'éther, en renfermant H^2O^2.

L'*éther éthylique*, $C^4H^6.C^4H^5.AzS^2O^6$, résulte de l'action du chlorure méthylsulfamique sur l'alcoolate de sodium (Behrend). C'est une huile jaune, insoluble dans l'eau, décomposable par la chaleur, non décomposable par l'ammoniaque alcoolique à froid.

Le *chlorure*, $Az(C^2H^3)^2S^2O^4Cl$, résulte de l'action à chaud de 1/2 molécule de chlorure de sulfuryle sur 1 molécule de chlorhydrate de diméthylamine (voy. pour ce composé, Behrend, *Ann. der Chem. und Phar.*, t. CCXXII, p. 121).

DIMÉTHYLSULFAMIDE.

Éq... $C^4H^8Az^2S^2O^4$.
At... $C^2H^8Az^2SO^2 = Az(CH^3)^2.SO^2.AzH^2$.

On fait réagir l'ammoniaque sur le chlorure acide, et du produit formé on retire l'amide par l'éther (Behrend).

Il cristallise dans l'éther en prismes à 6 pans, fusibles à 96-96°,5, assez solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. La solution de potasse, même chaude, ne le décompose qu'avec difficulté.

TÉTRAMÉTHYLSULFAMIDE.

Éq... $C^8H^{12}Az^2S^2O^4$.
At... $C^4H^{12}Az^2SO^2 = Az(CH^3)^2.SO^2.Az(CH^3)^2$.

Syn. — *Diméthylamide diméthylsulfamique, Diméthylsulfodiméthylamide.*

On mélange une solution de diméthylamine et du chlorure de sulfuryle dans le chloroforme en opérant à froid (Behrend).

Propriétés. — Au moyen de l'alcool, on l'obtient en cristaux plats, fusibles à 73 degrés, assez facilement sublimables en longues aiguilles. Il est très peu soluble dans l'eau, les acides et les alcalis étendus; facilement soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme.

A chaud, une solution de potasse le décompose peu à peu.

Chauffé dans un courant de gaz acide chlorhydrique, il donne :

$$C^8H^{12}Az^2S^2O^4 + 2HCl = Az(C^2H^3)^2.S^2O^4Cl + AzH(C^2H^3)^2.HCl.$$

L'acide azotique très concentré réagit sur lui violemment, et il se forme de la nitrodiméthylamine (Franchimont).

ACIDE ÉTHYLSULFAMIQUE.

Éq... $C^4H^7AzS^2O^6$.
At... $C^2H^7AzSO^3 = AzH(C^2H^5)SO^2.OH$.

Préparation. — Il est préparé avec l'anhydride sulfurique et l'éthylamine (Beilstein, Wiegand, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XVI, p. 1265). Le pro-

duit de la réaction est chauffé avec de l'eau de baryte, et on se débarrasse de la baryte par l'acide carbonique.

Propriétés. — Aiguilles solubles dans les dissolvants neutres ordinaires. L'acide azoteux décompose complètement cet acide en donnant de l'acide sulfurique. C'est un acide monobasique.

Les principaux sels sont :

Sel de chaux, $C^4H^6CaAzS^2O^6 + H^2O^2$. — Prismes, présentant un éclat soyeux et vitré, assez solubles dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther.

Sel de baryte, $C^4H^6BaAzS^2O^6 + 1/2\,HO$. — Croûtes ou écailles cristallines, d'un brillant argentin, très solubles dans l'eau. Si l'on rapporte la solubilité au sel anhydre, on constate que 1 partie se dissout à 18 degrés dans 74,2 parties d'alcool à 90 degrés.

Sel de plomb. — Ce sel est anhydre à 120 degrés. Il cristallise en aiguilles très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

ACIDE DIÉTHYLSULFAMIQUE.

Éq... $C^8H^{11}AzS^2O^6$..
At... $Az(C^2H^5)^2.SO^2.OH$.

Il est préparé avec la diéthylamine (Beilstein, Wiegand, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XVI, p. 1266). On fait agir ensuite l'eau de baryte, puis on enlève la baryte avec l'acide carbonique. C'est un acide monobasique.

Le *sel de baryte* cristallise avec 1 molécule d'eau. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool.

A cet acide se rattache le *chlorure acide*, $Az(C^4H^5)^2.S^2O^4Cl$, qui résulte de l'action du chlorure de sulfuryle sur le chlorhydrate de diéthylamine (Behrend), et qui est une huile jaune, plus dense que l'eau, bouillant à 208 degrés, insoluble dans l'eau, facilement soluble dans la plupart des autres dissolvants.

AMIDE DIMÉTHYLÉ.

Éq... $C^{12}H^{16}Az^2S^2O^4 = C^8H^{10}S^2O^4.Az(C^2H^3)^2$.
At... $Az(C^2H^5)^2.SO^2.Az(CH^3)^2$.

On fait réagir le chlorure diéthylsulfamique et la diméthylamine, ou le chlorure diméthylsulfamique et la diéthylamine en présence de chloroforme (Behrend, *Ann. der Chem. u. Phar.*, t. CCXXII, p. 125-136). Huile jaune, à

odeur aromatique, bouillant avec décomposition partielle à 229 degrés ; volatile avec la vapeur d'eau, en se décomposant cependant en faible proportion.

Corps insoluble dans l'eau ; soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et la benzine.

AMIDE DIÉTHYLÉ.

Éq... $C^{16}H^{20}Az^2S^2O^4$.
At... $Az(C^2H^5)^2.SO^2.Az(C^2H^5)^2$.

Même mode de préparation que le composé précédent ; on chauffe à 60 degrés (Behrend).

Huile jaune, bouillant en se décomposant en partie à 249-251 degrés ; insoluble dans l'eau, soluble très facilement dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et la benzine.

Elle est plus dense que l'eau.

ACIDE ANHYDROTRIÉTHYLSULFAMIQUE.

At.., $C^{12}H^{15}AzS^2O^6$.

$$\text{At...}\ C^6H^{15}AzSO^3 = Az(C^2H^5)^3 \begin{cases} SO^2 \\ \vert \\ O. \end{cases}$$

Cet acide a été obtenu par Beilstein et Wiegand (*Ber.*, t. XVI, p. 1267) par la triéthylamine et l'anhydride sulfurique. On peut évaporer le produit de la réaction avec de l'eau, mais sans trop chauffer. On purifie le résidu en reprenant par l'acétone.

Ce corps présente une réaction neutre ; il cristallise en lamelles brillantes, fusibles à 91°,5, très solubles dans l'alcool, l'acétone et l'eau bouillante. Si on le maintient en dissolution aqueuse bouillante, il se décompose en triméthylamine et acide sulfurique.

TAURINE

Éq... $C^4H^7AzS^2O^6$.

$$\text{At...}\ C^2H^7AzSO^3 = CH^2 \begin{cases} AzH^2 \\ CH^2.SO^2.OH. \end{cases}$$

SYN. — *Acide amidoéthane-sulfonique, Acide amidoéthylène-sulfureux.*

La taurine est isomère avec l'amide iséthionique.

Origine. — La taurine a été découverte en 1826 par Gmelin, qui l'a retirée de la bile de bœuf, dans laquelle elle n'existe pas à l'état libre. Elle se produit

par le dédoublement de l'acide taurocholique qui, en fixant les éléments de l'eau, donne de la taurine et de l'acide cholalique. Elle existe donc, en conséquence, dans le canal intestinal et dans les excréments, comme produit de décomposition des acides biliaires. La taurine n'est pas identique, mais isomère, avec le véritable amide iséthionique, c'est-à-dire avec le composé qui s'obtient par l'action de la chaleur sur l'iséthionate d'ammoniaque.

Elle fut étudiée et analysée par Demarçay, mais sa composition fut établie par Redtenbacher, qui y reconnut la présence du soufre.

La taurine existe non seulement dans la bile de bœuf, mais dans celle d'autres animaux.

Elle a été rencontrée dans les muscles des mollusques (Valenciennes et Fremy), dans le tissu pulmonaire du bœuf (Cloetta) et d'autres mammifères, dans le foie, la rate et les reins de la raie et dans le sang du requin (Strecker et Frerichs), etc. A l'état pathologique elle existe dans le sang, dans les exsudations et dans l'urine.

On la retire non seulement de l'acide taurocholique, mais des acides hyotaurocholique et chenotaurocholique.

Formation. — 1° La formation de la taurine a été réalisée par M. Kolbe en chauffant à 100 degrés de l'ammoniaque alcoolique et du β-chloréthane-sulfonate d'argent :

2° L'acide iséthionique est traité par le perchlorure de phosphore. Il fournit un chlorure acide, $C^4H^5ClS^2O^6$, qui, traité par l'ammoniaque, se change en taurine (Kolbe) :

$$C^4H^5ClS^2O^6 + 2AzH^3 = AzH^3.HCl + C^4H^7HzS^2O^6.$$

3° Dans l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide taurocholique, $C^{52}H^{45}AzO^{14}S^2$, lequel fixe les éléments de l'eau en donnant de la taurine et de l'acide cholalique, $C^{48}H^{40}O^{10}$ (Gmelin) :

$$\underbrace{C^{52}H^{45}AzO^{14}S^2}_{\text{Acide taurocholique.}} + H^2O^2 = \underbrace{C^{48}H^{40}O^{10}}_{\text{Acide cholalique.}} + \underbrace{C^4H^7AzS^2O^6}_{\text{Taurine.}}$$

Strecker avait pensé obtenir de la taurine par action de la chaleur sur l'iséthionate d'ammoniaque, et l'iséthionamide obtenu fut considéré longtemps comme identique avec la taurine, les deux produits étant seulement isomères. Il y a en effet entre le produit obtenu par M. Strecker et celui préparé par M. Kolbe les mêmes rapports qu'entre le glycollamide et le glycocolle.

La taurine et l'iséthionamide ont des réactions différentes. La taurine n'est pas attaquée par ébullition avec la potasse, tandis que l'iséthionamide dégage de l'ammoniaque ; de plus, toutes les réactions de la taurine sont celles d'un acide amidé.

Préparation. — Pour obtenir la taurine, on fait bouillir la bile pendant quelque temps avec l'acide chlorhydrique, afin de se débarrasser du mucus et

des matières résineuses. On filtre pour séparer ces matières, on concentre au bain-marie et on abandonne le mélange pour que le sel marin se dépose. On ajoute de l'alcool bouillant cinq à six fois le volume ; après séparation du chlorure de sodium, la taurine cristallise par refroidissement. On la purifie par une nouvelle cristallisation dans l'eau bouillante.

On la retire aussi de la bile en putréfaction. Cette bile, additionnée d'eau, est maintenue à une température élevée pendant trois semaines, jusqu'à ce qu'elle rougisse le tournesol. On précipite par l'acide acétique, on évapore à siccité le liquide filtré, on épuise par de l'alcool concentré, qui ne dissout pas la taurine. On la fait cristalliser dans l'eau bouillante.

La méthode synthétique de Kolbe est appliquée comme il suit : on mêle dans une cornue 6 parties d'iséthionate de potasse pulvérisé avec 15 parties de perchlorure de phosphore. La première réaction s'étant produite à froid, on chauffe ensuite un peu. Il passe à la distillation de l'oxychlorure de phosphore, puis le chlorure acide $C^4H^5ClS^2O^6$. On chauffe ce liquide au bain-marie, on évapore l'acide chlorhydrique, puis on chauffe avec de l'ammoniaque concentrée en vases clos pendant quelques heures. L'ammoniaque en excès est chassée par évaporation. On fait bouillir la solution avec de l'hydrate de plomb, et on fait passer dans la liqueur, après filtration, de l'hydrogène sulfuré. On filtre de nouveau, et par concentration on obtient des cristaux de taurine.

Propriétés. — Elle se présente en beaux prismes rhomboïdaux obliques à 4 pans, incolores, transparents, durs et cassants, d'une saveur piquante.

Elle est détruite au-dessus de 100 degrés, est soluble dans 15,5 parties d'eau froide à 12 degrés, et est plus facilement soluble dans l'eau chaude ; elle exige 500 parties d'alcool ordinaire froid pour se dissoudre, est presque insoluble dans l'alcool absolu et insoluble dans l'éther.

Elle est fort stable et résiste aux acides minéraux ; elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré et l'acide azotique ; l'eau régale ne l'attaque pas même à l'ébullition, mais l'acide azoteux forme de l'acide iséthionique (Gibbs). La taurine présente une réaction neutre et se combine cependant avec les bases. Dans l'économie, la taurine se convertit en acide iséthionurique ou taurocarbamique, $C^6H^8Az^2S^2O^8$. Combinée au cyanamide, elle donne la taurocréatine, $C^6H^9Az^3S^2O^6$ (Engel).

La potasse fondante la décompose en ammoniaque, acétate, sulfite, eau et hydrogène :

$$\underbrace{C^4H^7AzS^2O^6}_{\text{Taurine.}} + 3KHO^2 = AzH^3 + C^4H^3KO^4 + S^2K^2O^6 + H^2O^2 + H^2.$$

L'acide taurocarbamique (acide uramique) se forme par fusion de la taurine avec l'urée.

L'eau de baryte à 220 degrés transforme la taurine en acide diiséthionimidique (Salkowski).

La taurine se combine avec les corps métalliques comme le glycocolle et les composés analogues. Ces produits ont été décrits par MM. Engel et Lang (Engel,

Thèse de la Faculté des sciences de Paris, 1875; Lang, *Bull. de la Soc. chim.*, 1876, t. XXV, p. 180).

Sels de taurine.

Les principaux sels sont les suivants :

Sel de soude. — C'est une masse cristalline, déliquescente.

Sel de chaux, $C^4H^6CaAzS^2O^6$. — Aiguilles très fines et très solubles dans l'eau.

Sel de cadmium, $C^4H^6CdAzS^2O^6$. — Poudre blanche, cristalline.

Sels de plomb. — 1° *Sel neutre*, $C^4H^6PbAzS^2O^6$. — On fait dissoudre 1 équivalent d'oxyde de plomb dans 1 équivalent de taurine.

Masse d'aiguilles blanches, très solubles dans l'eau.

2° *Sel basique.* — On sature à chaud la taurine par de l'oxyde de plomb et on précipite la solution par l'alcool. Masse cristalline de prismes microscopiques ayant pour formule $2\,C^4H^6PbAzS^2O^6 + PbOHO$.

Sel de mercure. — On traite une solution chaude de taurine par de l'oxyde de mercure qui vient d'être précipité. L'oxyde se transforme en une poudre blanche mal cristallisée qui, pour M. Engel, serait : $C^4H^6HgAzS^2O^6 + HgO$ et, pour M. Lang : $C^4H^6HgAzS^2O^6$.

Sel d'argent, $C^4H^6AgAzS^2O^6$. — On dissout de l'oxyde d'argent dans une solution de taurine. L'évaporation de cette liqueur donne le sel d'argent en tables cristallines inaltérables à 100 degrés, noircissant à la lumière, à peu près insolubles dans l'alcool et solubles dans l'eau.

Recherche de la taurine.

La recherche de la taurine repose sur sa préparation. Pour savoir si un liquide de l'organisme renferme de la taurine, on opérera donc comme s'il s'agissait de préparer cet amide complexe.

Dans le cas de la bile en particulier, la question revient à rechercher si ce liquide contient ou non de l'acide taurocholique. On l'abandonne à elle-même à une température moyenne, en ayant soin de remplacer l'eau qui s'évapore jusqu'à ce que la réaction faiblement alcaline soit devenue nettement acide et que l'acide acétique précipite le liquide. On précipite alors complètement par l'acide acétique, on filtre, on évapore à sec au bain-marie le liquide filtré. Le résidu traité par l'alcool fort ou absolu laisse la taurine indissoute.

Sur ce résidu, on applique les réactions de la taurine, on constate la présence du soufre et on fait l'examen microscopique des cristaux.

Action de l'eau de baryte sur la taurine.

Il a été dit que par action à 220 degrés de l'eau de baryte sur la taurine, on obtient de l'acide diiséthionimidique :

$$\text{Éq...}\ C^8H^{11}AzS^4O^{12}.$$
$$\text{At...}\ C^4H^{11}AzS^2O^6 = AzH\begin{cases} CH^2.CH^2.SO^3H \\ CH^2.CH^2.SO^3H. \end{cases}$$

En effet,

$$\text{Éq...}\ \underbrace{2C^4H^7AzS^2O^6}_{\text{Taurine.}} = C^8H^{11}AzS^4O^{12} + AzH^3.$$

Ce composé se conduit comme un acide bibasique.
Son *sel ammoniacal acide* est en houppes cristallines.
Le *sel de baryte* cristallise facilement.

CHLOROTAURINE.

$$\text{Éq...}\ C^4H^6ClAzS^2O^6.$$
$$\text{At...}\ C^2H^6ClAzSO^3 = AzH^2.C^2H^3Cl.SO^3H.$$

D'après la formule donnée, le chlore remplace l'un des atomes d'hydrogène de l'un des deux groupements CH^2, ou plus simplement 1 H dans le groupement C^2H^4.

Formation. — La chlorotaurine se forme quand on chauffe à 100 degrés de l'ammoniaque et de l'acide dichloréthane-sulfonique, $C^4H^3Cl^2S^2O^6H$ (Spring, Winsinger, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XV, p. 446).

Propriétés. — Corps cristallisable, fusible au delà de 190 degrés, ou entre 191 et 201 degrés.

DÉRIVÉS ALCOOLIQUES DE LA TAURINE

MÉTHYLTAURINE.

$$\text{Éq...}\ C^6H^9AzS^2O^6.$$
$$\text{At...}\ C^3H^9AzSO^3 = AzH(CH^3).CH^2.CH^2.SO^3H.$$

SYN. — *Acide méthylamidoéthane-sulfonique.*

Ce composé s'obtient en chauffant à 110-120 degrés de l'acide β-chloréthane-sulfonique et une dissolution de méthylamine, cette dissolution étant en excès

(Dittrich). Il faut maintenir la chauffe cinq à six heures et prendre une dissolution de méthylamine saturée à zéro.

Prismes tricliniques, fusibles à 241-242 degrés, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool et l'éther, possédant une réaction acide.

L'acide azoteux, exerçant sur lui une action comparable à l'action qu'il exerce sur la taurine, le convertit en acide iséthionique.

La méthyltaurine est un corps qui ne se combine ni aux acides, ni aux bases et ne donne point de chloroplatinate.

DIMÉTHYLTAURINE.

Éq... $C^8H^{11}AzS^2O^6 + H^2O^2$.
At... $C^4H^{11}AzSO^3 + H^2O = Az(CH^3)^2.CH^2.CH^2.SO^3H + H^2O$.

On chauffe pendant dix heures environ, à 160 degrés, 20 grammes de β-chloréthane-sulfonate de diméthylamine et 5 grammes de diméthylamine en solution aqueuse à 33 pour 100 (James, *Journ. für. prakt. Chem.* [2], t. XXXI, p. 416). On distille le liquide résultant de cette réaction avec un excès de baryte, puis on enlève la baryte dissoute en ajoutant une quantité théoriquement équivalente d'acide sulfurique.

Propriétés. — Ce corps cristallise dans l'eau en grandes tables, renfermant 1 molécule d'eau, qu'elles perdent dans le vide sulfurique.

Chauffé, il se décompose à 270-280 degrés sans fondre au préalable.

Il est insoluble dans l'éther. Sa réaction est fortement acide et cependant il ne se combine point à l'acide chlorhydrique et ne donne point de sel de platine.

TRIMÉTHYLTAURINE.

Éq... $C^{10}H^{13}AzS^2O^6$.
At... $C^5H^{13}AzSO^3 = Az(CH^3)^3.CH^2.CH^2.SO^3$.

On chauffe pendant dix heures à 160 degrés 16 grammes de β-chloréthane-sulfonate de triméthylamine et 20 centimètres cubes d'une solution aqueuse de triméthylamine à 25 pour 100 (James).

Ce composé cristallise dans l'eau en prismes rhombiques fins, insolubles dans l'alcool et dans l'éther; il a une réaction neutre, et une saveur à la fois sucrée et amère.

Il supporte sans modification une température de 300 degrés.

ÉTHYLTAURINE.

Éq... $C^8H^{11}AzS^2O^6$.
At... $AzH(C^2H^5).CH^2.CH^2.SO^3H$.

Mêmes conditions de formation que le composé monométhylé (James, *Journ. für prakt. Chem.* [2], t. XXXI, p. 414).

Prismes fusibles à 147 degrés.

DIÉTHYLTAURINE.

Éq... $C^{12}H^{15}AzS^2O^6$.
At... $Az(C^2H^5)^2.CH^2.CH^2.SO^3H$.

Cet amide cristallise dans l'alcool en tables rhombiques, très minces, fusibles à 151 degrés, très solubles dans l'eau (James, *loc. cit.*, p. 417).

ALLYLTAURINE.

Éq... $C^{10}H^{11}AzS^2O^6$.
At... $C^5H^{11}AzSO^3 = AzH(C^3H^5)CH^2.CH^2.SO^3H$.

On chauffe à 160 degrés du β-chloréthane-sulfonate d'allylamine et de l'allylamine (James). Prismes rhombiques obtenus au moyen de l'alcool, fusibles à 190-195 degrés, très solubles dans l'eau, et peu solubles dans l'alcool fort.

TAUROBÉTAINE.

Éq... $C^{10}H^{13}AzS^2O^6$.

$$\text{At...}\ C^5H^{13}AzSO^3 = \begin{array}{l} CH^2 - Az(CH^3)^3 \\ | \qquad\qquad \diagdown \\ CH^2 - SO^2 - O. \end{array}$$

Préparation. — On abandonne à la température ordinaire pendant vingt-quatre heures un mélange de 5 molécules d'iodure de méthyle, 1 molécule de taurine et 3 molécules de potasse dissoutes dans de l'alcool méthylique. On évapore ensuite et on reprend par l'eau ; on ajoute de l'alcool, qui détermine la formation d'un précipité. Ce précipité est débarrassé de l'iode qu'il renferme au moyen de l'oxyde d'argent, et le liquide filtré additionné d'acide chlorhydrique est évaporé.

On ajoute ensuite de l'alcool à cette solution aqueuse suffisamment évaporée, ce qui sépare l'acide chlorhydrique (le chlorhydrate de taurobétaïne étant instable en présence d'alcool) et détermine la précipitation de la taurobétaïne.

Propriétés. — Cette base se sépare dans les conditions de la préparation ci-dessus indiquée, en fines aiguilles, fusibles vers 240 degrés, en se décomposant.

Elle est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Les sels sont instables, il n'existe pas de chloroplatinate. A l'ébullition, la soude ou l'eau de baryte décomposent cette base en triméthylamine et en acide iséthionique (L. Brieger, *Zeits. physiol. Chem.*, t. VII, p. 35).

TAUROCYAMINE OU TAUROGLYCOCYAMINE.

Voy. *Alcalis artificiels*, p. 139.

MÉTHYLTAUROCYAMINE.

Voy. *Alcalis artificiels*, p. 140.

DIMÉTHYLTAUROCYAMINE.

Éq... $C^{10}H^{13}Az^3S^2O^6 + H^2O^2$.

At... $C^5H^{13}Az^3SO^3 + H^2O = AzH{:}C(AzH^2).Az\overline{(CH^3)^2.C^2H^4.}SO^3 + H^2O$.

On chauffe à 100-110 degrés de la diméthyltaurine et une solution aqueuse de cyanamide (James).

Cristaux mal formés, fusibles en se décomposant à 245 degrés, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool absolu et dans l'éther.

ACIDE TAUROCHOLIQUE.

Éq... $C^{52}H^{45}AzS^2O^{14}$.
At... $C^{26}H^{45}AzSO^7$.

Origine. — Cet acide se trouve dans la bile du bœuf; il est très abondant dans celle de l'homme; la bile du chien le contient seul, car elle ne renferme point d'acide glycocholique. Il existe encore dans la bile du renard, de l'ours, du mouton, du loup, de la chèvre, de quelques oiseaux, de poissons d'eau douce, de la grenouille et des serpents; dans la bile, il se trouve toujours combiné aux alcalis.

D'après Gorup-Besanez, on n'a point encore réussi à préparer l'acide taurocholique absolument pur, et, d'après ce chimiste, la formule et la composition centésimale ne sont pas déterminées exactement par analyse, mais résultent surtout de calculs synthétiques (voy. Strecker, *Ann. der. Chem. u. Phar.*,

t. LXVII, p. 1, t. LXX, p. 169, 178; Bensch, *ibid.*, t. LXV, p. 194; Schlossberger, *Ann. der Chem. u. Phar.*, t. CII, p. 91).

Préparation. — On prépare généralement cet acide avec la bile de bœuf. On précipite la bile de bœuf avec l'acétate de plomb; on filtre pour séparer le glycocholate de plomb; et, à la liqueur filtrée, on ajoute du sous-acétate de plomb. Ce précipité est repris par l'alcool et dissous, purifié par reprécipitation au moyen de l'eau et débarrassé du plomb par l'hydrogène sulfuré. Quand on opère avec la bile de chien, on commence par l'évaporer à sec au bain-marie, on traite le résidu par l'alcool, l'alcool est séparé, évaporé, et le produit de cette évaporation est redissous dans un peu d'alcool absolu. De cette solution alcoolique, on précipite par l'éther le taurocholate de soude, et on le décompose en présence d'eau par du sous-acétate de plomb et un peu d'ammoniaque.

Le précipité est chauffé avec de l'alcool absolu; cette dissolution est précipitée par l'acide sulfhydrique, et la liqueur filtrée et évaporée est additionnée d'un peu d'éther. Cette liqueur sirupeuse précipite de nouveau au bout d'un certain temps de l'acide taurocholique, lequel se sépare partiellement en aiguilles cristallines (Parke, *Jahres. für Chem.*, 1866, p. 752).

Propriétés. — Fines aiguilles soyeuses qui, à l'air, tombent rapidement en déliquescence. Lorsqu'on veut dessécher cet acide, il se décompose déjà d'une façon très marquée à 100 degrés; l'eau bouillante le décompose également.

Chauffé à l'ébullition avec l'eau de baryte, il donne de la taurine et de l'acide cholique :

$$C^{52}H^{45}AzS^2O^{14} + H^2O^2 = C^4H^7AzS^2O^6 + C^{48}H^{40}O^{10}.$$

L'acide chlorhydrique agit de même.

Cet acide est très soluble dans l'alcool et peu soluble dans l'éther. Le sel de soude polarise à droite (Hoppe).

Quand, après avoir laissé l'acide tomber en déliquescence sous l'influence de l'humidité atmosphérique, on le dessèche avec l'éther, on obtient une masse amorphe transparente.

De même que le sel de soude polarise à droite, de même les solutions alcooliques de l'acide taurocholique dévient *à droite* le plan de polarisation de la lumière (la rotation spécifique est égale à environ + 25 degrés) ; ces solutions alcooliques, de même que les solutions aqueuses, ont une réaction acide.

Si l'on chauffe l'acide taurocholique sur une lame de platine, il se boursoufle, brunit, prend feu, et brûle avec une flamme fuligineuse. Le charbon brûle sans laisser de cendres.

Quand, à l'état pulvérulent, cet acide a été exposé longtemps à l'air, il ne se dissout plus complètement dans l'eau; même en solution aqueuse, il se décompose promptement et, de la solution alcoolique, il se sépare de la taurine au bout de peu de temps.

L'acide taurocholique, ou un taurocholate alcalin, avec quelques gouttes d'acide sulfurique et des traces de sucre, donne une coloration pourpre.

La coloration rouge donnée par l'acide sulfurique et un peu de solution de

sucre est très belle, si l'on prend soin de ne pas laisser la température monter au-dessus de 70 degrés. La liqueur est d'abord violet pourpre, puis rouge-cerise. La réaction ne réussit bien que si l'acide sulfurique est exempt d'acide sulfureux, azotique ou azoteux.

L'acide lui-même étant arrosé avec quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, chauffé modérément et qu'on additionne d'eau, il se sépare des flocons résineux. Le liquide étant séparé par décantation, le dépôt lavé avec un peu d'eau de façon à laisser cependant encore un peu d'acide sulfurique est chauffé dans une capsule de porcelaine jusqu'à production d'une coloration. On reprend alors le résidu avec un peu d'alcool, et, si l'on évapore la solution qui est *verte* en promenant le liquide dans la capsule, la surface de la capsule se recouvre d'un *enduit bleu indigo foncé* (Neubauer). Cette réaction, qui s'applique à l'acide taurocholique, réussit encore mieux quand il est mêlé d'acide glycocholique.

Les combinaisons de l'acide taurocholique avec les alcalis sont toutes facilement solubles dans l'alcool et dans l'eau, et insolubles dans l'éther. Ces combinaisons sont sans action sur le tournesol et ses analogues ; généralement elles sont hygroscopiques.

Abandonnées pendant longtemps au contact avec l'éther, elles se transforment en une masse de cristaux offrant une disposition rayonnée.

Quand les solutions des sels sont abandonnées à l'air, elles ne s'altèrent pas si elles sont tout à fait pures.

En présence d'un peu de mucus, une solution alcaline d'acide taurocholique se décompose. L'acide acétique produit un précipité emplastique d'*acide choloïdique*, ou d'*acide cholique*, et de *taurine*. Un ferment déterminerait une décomposition analogue.

Taurocholates.

Les plus importants sont ceux de soude et de potasse.

Sel de soude, $C^{52}H^{44}NaAzS^{2}O^{14}$. — Le sel répond à cette formule quand on l'a séché à 120 degrés. Sa solution alcoolique est précipitée par addition d'éther; le précipité est amorphe ; conservé pendant un certain temps sous l'éther, ce précipité se transforme en aiguilles cristallines (Strecker, Schlieper).

Sel de potasse, $C^{52}H^{44}KAzS^{2}O^{14}$. — Ce sel cristallise en longues aiguilles.

Sels de plomb. — Le sel neutre est soluble ; aussi l'acétate de plomb et un taurocholate alcalin ne donnent point de précipité. Le sous-acétate de plomb donne au contraire un sel basique insoluble.

Recherche de l'acide taurocholique.

Quand il s'agit, dans un liquide animal, de rechercher l'acide taurocholique, il est évident que la méthode employée pour préparer cet acide, méthode qui, en réalité, ne donne point un acide absolument pur, est trop compliquée. S'il s'agit simplement de savoir si la bile d'un animal, ou un liquide extrait d'un organisme animal, renferme de l'acide taurocholique, on a un moyen simple de résoudre le problème en tenant compte de la manière dont cet acide se comporte vis-à-vis des sels de plomb et de son mode de décomposition. Le liquide dans lequel on veut rechercher l'acide taurocholique est précipité par l'acétate de plomb; quand après filtration l'addition de sous-acétate de plomb détermine la formation d'un précipité, cette réaction fait présumer la présence de l'acide taurocholique. Cette présomption devient une certitude, si le liquide essayé, bouilli pendant longtemps avec les acides, donne de l'acide choloïdique et de la taurine; il en est de même s'il fournit ces mêmes produits de décomposition lorsqu'on l'abandonne pendant longtemps à une température moyenne, en présence d'un peu de mucus ou d'une substance capable de développer une fermentation. La forme cristalline de la taurine, examinée au microscope, permet de la reconnaître avec certitude même lorsqu'il n'en existe que de faibles quantités.

La découverte de la taurine suffit donc à établir dans une bile l'existence de l'acide taurocholique; et lorsqu'une bile a été débarrassée des sulfates, on est en droit d'admettre l'existence de l'acide taurocholique rien que par le fait de la constatation du soufre.

On doit tenir compte aussi dans cette recherche des caractères de la taurine.

Cristaux de la bile. — Ces cristaux sont un mélange de glycocholate et de taurocholate de soude. Nous renvoyons aux publications faites sur ce sujet spécial (voy. Gorup-Besanez, *Traité d'analyse zoochimique;* Platner, *Journ. für prakt. Chem.*, t. XI, p. 129; Strecker, *Ann. der Chem. und Phar.*, t. LXV, p. 7; Theyer et Schlosser, *ibid.*, t. XLVIII, p. 79; Städeler, *Jahres.*, 1857, p. 562).

Réaction de Pettenkofer. — Une solution aqueuse d'un des acides de la bile étant additionnée de deux tiers de volume d'acide sulfurique concentré, le mélange étant additionné d'une goutte de solution de sucre à 10 pour 100, quand la température s'élève vers 70-75 degrés (il est préférable de ne pas passer 70 degrés), on a une belle coloration violet rouge. Telle est la réaction de Pettenkofer. Elle demande un certain nombre de précautions pour réussir quand des acides biliaires existent, et pour ne point donner d'indications qu'on supposerait positives, ces acides n'existant point.

La réaction est simple et facile à réaliser avec les dissolutions pures, ou à peu près pures des acides biliaires à l'état de sels de soude, mais les liquides animaux demandent certaines préparations avant que la réaction leur soit applicable (voy. Gorup-Besanez, *Traité d'analyse zoochimique*).

On a pu opérer la réaction différemment, mais l'important est que l'acide sulfurique soit exempt d'acide sulfureux.

S'il s'agit de traces d'acides biliaires, on prend une capsule de porcelaine dans laquelle on évapore quelques gouttes de la liqueur qui est supposée contenir les acides biliaires, on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique étendu (1 partie d'acide pour 4 parties d'eau) et une trace de solution sucrée. On évapore un peu sur une toute petite flamme, à une très faible chaleur, et la réaction se manifeste nettement, même avec 6/100ᵉˢ de milligramme d'acide biliaire (Nenkomm).

On peut remplacer l'acide sulfurique par l'acide phosphorique (acide phosphorique sirupeux du commerce, 5 vol., et eau, 1 vol.), et après addition du sucre on chauffe au bain-marie (Drechsel, *Journ. für prakt. Chem.* [2], t. XXIV, p. 45; t. XXVII, p. 424).

Koschalow et Bogomolow ont indiqué les moyens de se mettre à l'abri de toute erreur en appliquant ces réactions. Le sucre et l'acide sulfurique peuvent en effet produire une coloration rouge en présence de matières albuminoïdes. Pour éviter toute erreur, on utilise le spectroscope : quand devant la fente de l'instrument, on place une solution rougie par les acides biliaires, et étendue, s'il est nécessaire, avec de l'acide acétique, si cette solution est moyennement concentrée, on constate quatre bandes d'absorption, la première à gauche de E près F, la seconde entre D et E, la troisième près de D, et la quatrième en D. Si la concentration de la liqueur est plus faible, on aperçoit nettement la bande en E, plus faiblement celle entre D et E, les deux autres sont alors très peu apparentes.

La solution rougie par les acides biliaires est dichroïque.

La solution rouge résultant des albuminoïdes n'est pas dichroïque ; elle ne montre au microscope qu'une bande d'absorption entre D et E (*Zeits. für anal. Chem.*, t. VII, p. 514 ; t. IX, p. 148 ; t. XII, p. 119).

D'après Mylius (*Zeits. für ph. Ch.*, 1887, p. 49 ; *Bull. chimiq.*, t. XLIX, p. 311), le corps qui rend possible la réaction de Pettenkofer ne serait autre que le furfurol, dont la présence est facilement constatée dans une solution à 1/20000ᵉ. Les acides biliaires donnent la réaction de Pettenkofer quand ils sont en présence de furfurol. Cette même réaction est également obtenue en présence d'autres corps que le furfurol; tels sont les alcools isopropylique, isobutylique, l'alcool amylique, l'acide oléique, le pétrole, etc.

Pour la recherche des acides biliaires dans l'urine, les liquides de l'organisme, etc., nous renvoyons aux publications de Neukomm, Dragendorff, etc., et aux traités spéciaux de A. Gautier, Méhu, Yvon, etc.

ACIDE HYOTAUROCHOLIQUE.

Éq... $C^{54}H^{45}AzS^{2}O^{12}$.
At... $C^{27}H^{45}AzSO^{6}$.

Cette formule est douteuse.

Cet acide existe en petite quantité dans la bile du porc. Il se dédouble faci-

lement en acide hyocholique (?) et en taurine sous l'influence de l'acide chlorhydrique à chaud (Strecker, *Ann. der Chem. u. Phar.*, t. LXX, p. 180).

ACIDE TAUROCHÉNOCHOLIQUE.

Éq... $C^{58}H^{51}AzS^2O^{14}$ ou $C^{58}H^{49}AzS^2O^{12}$.
At... $C^{29}H^{51}AzSO^7$ ou $C^{29}H^{49}AzSO^6$.

Cet acide existe à l'état de sel de sodium et de potassium dans la bile d'oie.

Préparation. -- On additionne la bile d'oie de beaucoup d'alcool, on évapore la liqueur filtrée, on reprend le restant par l'alcool absolu et on précipite par de l'éther aqueux. Le mélange de sels de potassium, sodium et ammonium en moindre quantité, est précipité par le sous-acétate de plomb et un peu d'ammoniaque. Finalement le précipité, au sein de l'alcool, est décomposé par l'hydrogène sulfuré.

Propriétés. — Ainsi préparé, cet acide est une masse amorphe, soluble dans l'eau et dans l'alcool, qui, avant de se dissoudre dans l'eau, se gonfle comme de la gomme.

Les acides minéraux précipitent l'acide de ses dissolutions salines, si elles sont assez concentrées.

A chaud, la potasse ou la baryte le transforment en taurine et en acide chénocholique :

$$C^{58}H^{49}AzS^2O^{12} + H^2O^2 = \underbrace{C^4H^7AzS^2O^6}_{\text{Taurine.}} + \underbrace{C^{54}H^{44}O^8}_{\text{Acide chénocholique.}}$$

L'acétate basique de plomb précipite immédiatement l'acide taurochénocholique, tandis que l'acétate neutre ne détermine de précipitation qu'au bout de quelque temps.

Le chlorure de calcium et le chlorure de baryum donnent un précipité soluble dans l'alcool ou dans l'eau bouillante.

Le nitrate d'argent précipite le sel de soude ou de potasse, lentement à froid, rapidement à chaud ; le précipité est constitué par de petites tablettes microscopiques, irisées (Otto).

Le sel le plus intéressant est le sel de soude.

Sel de soude, $C^{58}H^{48}NaAzS^2O^{12} + H^2O^2$. — Il renferme 1 molécule d'eau à 110 degrés. Il est précipité de sa solution alcoolique sous forme d'une masse emplastique, amorphe, mais au bout d'un certain temps il se forme des petits cristaux rhombiques plats. Il perd son eau à 140 degrés (Otto).

Dérivés de l'acide taurochénocholique.

Quand l'acide taurochénocholique en solution alcoolique est chauffé lentement au bain-marie pour évaporer peu à peu l'alcool, on retrouve un résidu cristallisé qui est devenu insoluble dans l'eau (Heintz, Wislicenus).

On obtient le même corps en laissant en contact une solution alcoolique de l'acide, avec de l'éther et un peu d'acide chlorhydrique (Otto).

Ce corps a été nommé *acide para-taurochénocholique*. Il est en petits cristaux à 6 pans, plats, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et dans l'éther, fusibles à 198 degrés.

ACIDE CHÉNOCHOLIQUE.

Éq... $C^{54}H^{44}O^{8}$.
At... $C^{27}H^{44}O^{4}$.

Cet acide prend naissance quand on traite l'acide chénotaurocholique par les acides ou les alcalis ; en même temps de la taurine se forme.

On l'a considéré comme difficilement cristallisable ; il paraît être amorphe, insoluble ou très peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Les solutions alcalines de cet acide précipitent par les chlorures de calcium et de baryum, ainsi que par les solutions des sels des métaux proprement dits. C'est un acide monobasique.

Les principaux sels sont :

Le *sel de potasse*, qui est soluble dans l'eau et insoluble dans une lessive de potasse concentrée.

Le *sel de baryum* est anhydre à 100 degrés. Il est en petites aiguilles très solubles dans l'eau, passablement solubles dans l'alcool et insolubles dans l'éther.

AMIDE DE L'ACIDE CHOLALIQUE

L'acide cholalique étant un dérivé de l'acide taurocholique, son amide sera décrit ici.

AMIDE CHOLALIQUE.

Éq... $C^{48}H^{39}O^{8}.AzH^{2}$.
At... $C^{24}H^{39}O^{4}.AzH^{2}$.

Formation. — L'éther éthylique donne l'amide par action à 130 degrés de l'ammoniaque alcoolique, au maximum de concentration (Hüfner, Baumstark).

Préparation. — On le prépare en chauffant à 250 degrés, pendant quatre heures environ, 1 partie d'éther de l'acide cholalique et 4 parties d'ammoniaque alcoolique très concentrée.

Propriétés. — Cet amide est en aiguilles microscopiques peu solubles dans l'eau bouillante et dans l'éther, très solubles dans l'alcool. Ces cristaux fondent à 115 degrés (Hüfner); ils renferment 3 molécules d'eau qu'ils perdent à 110 degrés, et ils fondent alors à 130-140 degrés. A 180 degrés le liquide se prend en une masse cristalline incolore qui ne fond plus qu'à 228 degrés. Ce dernier produit, repris par l'alcool ordinaire, y cristallise en régénérant l'amide primitif (Mylius, *Ber.*, t. XX, p. 1968 à 1989; *Bull. chim.*, t. XLIX, p. 59).

CHAPITRE XIV

AMIDES DES ACIDES ALCALIS

Étant donné un acide-alcool, le remplacement de 1 molécule d'eau alcoolique par AzH^3 donne un acide-alcali. C'est ainsi que l'acide carbamique est un acide alcali ; son amide, c'est-à-dire le carbamate d'ammoniaque moins 1 molécule d'eau, est l'urée. L'urée trouverait place ici, si, au lieu de considérer l'acide carbonique comme nous l'avons fait et d'en décrire les dérivés amidés au chapitre *Amides des acides-alcools*, nous avions considéré l'acide carbamique lui-même. Du reste, l'acide carbamique n'existant point à l'état de liberté, il était préférable de l'étudier, ainsi que ses dérivés, où nous l'avons fait.

Parmi les amides des acides-alcalis, les plus importants sont les amides de l'acide amido-acétique et l'asparagine.

AMIDE AMIDO-ACÉTIQUE.

Éq... $C^4H^6Az^2O^2$.
At... $C^2H^6Az^2O = CH^2.AzH^2.CO.AzH^2$.

SYN. — *Amidoacétamide, Glycinamide, Amide glycocollique.*

Voy. *Alcalis organ. artif.*, p. 227; voy. aussi Heintz, *Ann. der Chem. u. Phar.*, t. CL, p. 67, et t. CXLVIII, p. 190.

Cet amide, par substitution de l'acétyle à H dans AzH^2, répondant à la fonction amine, donne l'*acétoamidacétamide* ou *acéturamide* en cristaux fusibles à 137 degrés, décomposables par l'eau bouillante (Curtius, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XVII, p. 1674). L'acéturamide est l'amide de l'acétylglycocolle ou acide acéturique (voy. *Alcalis artif.*, p. 228).

AMIDE DIGLYCOLLAMIDIQUE.

Éq... $C^8H^9Az^3O^4$.
At... $C^4H^9Az^3O^2 = AzH(CH^2.CO.AzH^2)^2$.

Voy. *Alcalis organiques artificiels*, p. 233; Heintz, *Ann. der Chem. u. Phar.*, t. CXLVIII, p. 177.

AMIDE TRIGLYCOLLAMIDIQUE.

Éq... $C^{12}H^{12}Az^4O^6$.
At... $C^6H^{12}Az^4O^3 = Az(CH^2.CO.AzH^2)^3$.

SYN. — *Triamide triglycollamidique.*

Cet amide prend naissance par action de l'ammoniaque sur le triglycollamidate d'éthyle (Heintz).

Voy., pour ce dernier composé, *Alcalis organiques artificiels*, p. 239.

L'amide triglycollamidique cristallise en cristaux tabulaires, ou en petites aiguilles rectangulaires solubles dans l'eau et dans l'alcool, et donnant avec les acides des sels cristallisables.

Le *chlorhydrate* est en prismes rhombiques.

Le *chloroplatinate*, $(C^{12}H^{12}Az^4O^6.HCl)^2PtCl^4$, est peu soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool.

Le *chloraurate*, $C^{12}H^{12}Az^4O^6.HCl.Au^2Cl^3$, est en belles aiguilles brillantes, jaune d'or, très peu solubles dans l'eau.

ASPARAGINE.

Éq... $C^8H^8Az^2O^6$.
At... $C^4H^8Az^2O^3 = C^4H^6AzO^3.AzH^2$.

SYN. — *Althéine, Asparamide, Amide aspartique, Amide amidosuccinique.*

Origine. — L'asparagine, découverte en 1805 par Vauquelin et Robiquet, fut analysée plus tard par Liebig; elle répond à la formule :

$$C^8H^8Az^2O^6 + H^2O^2.$$

Elle a été trouvée dans les jeunes pousses d'asperge; dans les racines de réglisse, de guimauve, de grande consoude; dans les feuilles de belladone; dans les jeunes pousses de houblon; les tiges étiolées des vesces, des pois, des haricots, des fèves, des lentilles; dans les germes des tubercules de dahlia et dans les tiges étiolées d'un certain nombre de légumineuses (Vauquelin et Robiquet, 1805, *Ann. de chim.*, t. LVII, p. 88; Bacon, *ibid.*, t. XXXIV, p. 202; Plisson, *ibid.*, t. XXXV, p. 175, t. XXXVII, p. 81; Blondeau et Plisson, *Journ. de pharm.*, t. XIII, p. 635; Biltz, *Ann. der Chem. u. Phar.*, t. XII, p. 54; Leroy, *Journ. de chim. méd.*, t. XVI, p. 8; Piria, *Ann. de chim. et de physique* [3], t. XXII, p. 160; Dessaignes et Chautard, *Journ. de pharm.* [3], t. XIII, p. 245; Dessaignes, *Ann. de chim. et de phys.* [3], t. XXXIV, p. 149).

La présence de l'asparagine dans les amandes douces a été établie dans un très intéressant travail par L. Portes (*Répert. de pharm.*, 1876, t. IV, p. 641, 673). Ce chimiste a de plus étudié son rôle physiologique dans les amandes (*Répert. de pharm.*, 1877, t. V, p. 389).

Constitution de l'asparagine. — L'asparagine :

$$\text{Éq...}\ C^8H^8Az^2O^6,$$
$$\text{At...}\ C^4H^8Az^2O^3 = C^4H^6AzO^3.AzH^2,$$

étant l'amide de l'acide aspartique, ou acide amidosuccinique, par action de l'ammoniaque à chaud sur l'acide éthylaspartique, on aura :

$$\underbrace{\begin{matrix} CO.OC^2H^5 \\ | \\ CH.AzH^2 \\ | \\ CH^2.COOH \end{matrix}}_{\text{Acide éthylaspartique.}} + AzH^3 = \underbrace{\begin{matrix} CO - AzH^2 \\ | \\ CH.AzH^2 \\ | \\ CH^2.COOH \end{matrix}}_{\text{Asparagine.}} + \underbrace{C^2H^6O.}_{\text{Alcool.}}$$

L'asparagine est donc l'amide de l'acide aspartique ; et l'acide aspartique d'après sa transformation en acide malique sous l'influence de l'acide azoteux, ne peut être que de l'acide amidosuccinique :

$$\begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CH.AzH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO.OH. \end{matrix}$$

On peut donc pour l'asparagine admettre l'une des deux formules suivantes :

$$\begin{matrix} CO.AzH^2 \\ | \\ CH.AzH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ COOH, \end{matrix} \quad \text{ou} \quad \begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CH.AzH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO.AzH^2. \end{matrix}$$

La production, au moyen de l'asparagine, de dérivés uriques a fait admettre à M. Grimaux la première formule comme la plus vraisemblable (E. Grimaux, *Bulletin de la Société chimique*, 1875, t. XVIII, p. 353).

Préparation. — 1° On fait réagir à chaud l'ammoniaque concentrée sur l'acide éthylaspartique (E. Schaal, *Ann. der Chem. u. Phar.*, t. CLVII, p. 24; *Bull. chimique*, 1871, t. XV, p. 89).

2° Avec le suc d'asperge, on commence par concentrer et, par le repos, des cristaux se forment. On les purifie par de nouvelles cristallisations dans l'eau.

Afin d'éviter les inconvénients qui résultent de la présence d'une certaine matière mucilagineuse qui entrave beaucoup la cristallisation, on abandonne les jeunes pousses pendant quelques jours dans un linge humide, jusqu'à ce qu'elles commencent à présenter une odeur mauvaise. Ce résultat obtenu, on écrase la plante, on soumet à la presse en ajoutant un peu d'eau pour favoriser la séparation du suc. Le suc est chauffé, filtré à travers un linge pour enlever de la chlorophylle et de l'albumine coagulée. La liqueur convenablement concentrée est abandonnée à la cristallisation (Regimbeau, *Journ. de phar.*, t. XX, p. 631 ; t. XXI, p. 665).

3° Avec la racine de réglisse, on choisit de la racine fraîche (Robiquet). La racine coupée en petits morceaux est épuisée à l'eau froide, on fait bouillir l'extrait pour coaguler l'albumine ; on précipite la glycyrrhizine par l'acide acétique ; l'acide phosphorique, l'acide malique, une matière brune, sont séparés par l'acétate de plomb, et l'excès de plomb est enlevé par l'hydrogène sulfuré ; finalement on concentre pour amener à cristallisation.

L'acide acétique peut être avec avantage remplacé par de l'acide sulfurique qui précipite mieux la glycyrrhizine d'après Plisson. 100 parties de racines fraîches ont donné à Plisson 0,8 partie d'asparagine.

4° Avec la racine de guimauve, on fait macérer dans l'eau à une très douce chaleur, et on concentre l'extrait par évaporation.

5° Avec la vesce, la préparation est facile et sûre. On fait germer de la vesce commune dans une cave ou dans une pièce obscure. Au bout de quinze jours ou trois semaines, les tiges étiolées de la plante ont environ 50 à 60 centimètres de hauteur. On les arrache, on lave la plante à grande eau, puis on la broie et on soumet à l'action de la presse.

Elle fournit ainsi 70 pour 100 environ d'un suc qu'on fait bouillir pour coaguler l'albumine végétale ; après avoir filtré la liqueur, on concentre par évaporation pour faire cristalliser. L'asparagine dépose, par le refroidissement, en cristaux brunâtres, qu'on lave à l'eau et qu'on fait recristalliser. La première cristallisation affecte parfois l'aspect de feuilles de fougères, surtout si l'on opère sur de petites quantités. 10 kilogrammes de vesces ont donné à Piria environ 150 grammes d'asparagine très pure.

Il convient dans cette préparation d'éviter l'emploi de vases de cuivre ; si cependant on est contraint de les utiliser ou qu'on y trouve un avantage pratique, l'asparagine obtenue contient un peu de ce métal. Alors les cristaux ont une légère nuance azurée très pâle. Pour les purifier, il suffit de les dissoudre dans l'eau, de faire passer un courant d'hydrogène sulfuré, d'enlever par filtration le sulfure de cuivre et de faire recristalliser.

La vesce poussée en plein air et à pleine lumière donnerait autant d'asparagine que la vesce étiolée, mais l'asparagine disparaîtrait au moment de la floraison et de la fructification (Piria). Pour d'autres, la vesce non étiolée ne donnerait pas d'asparagine (Pasteur).

Avec des pois étiolés, MM. Dessaignes et Chautard ont retiré de 9 litres 3/4 de suc à peu près 83 grammes d'asparagine très pure.

6° On peut utiliser la dialyse : avec la racine de guimauve, de même qu'avec le salsifis (Scorzonera hispanica) (Gorup-Besanez), on traite par l'eau chaude ;

cette liqueur concentrée est traitée au dialyseur (Buchner, *Jahres.*, 1862, p. 310) et la liqueur dialysée est évaporée à cristallisation.

Propriétés. — L'asparagine cristallise dans le système rhombique (Bernhardi, Pasteur).

Combinaison ordinaire, $\infty P . o P . m \breve{P} \infty . \infty \breve{P} \infty$, avec les faces hémièdres $\frac{p}{2}$. Inclinaison des faces, $\infty P : \infty P = 129°37'$; $\frac{p}{2} : o P = 116°57'$; $m \breve{P} \infty : o P = 120°46'$.

Les cristaux sont assez grands, durs et cassants; leur poids spécifique est 1,519 à 14 degrés, ou 1,552 (Rüdorff); ils sont sans odeur, d'une saveur faible, inaltérables à l'air, et renferment 1 molécule d'eau de cristallisation, qu'ils perdent à 100 degrés. Ils sont peu solubles dans l'eau froide et plus solubles dans l'eau bouillante, qui présente alors une légère réaction acide. L'alcool absolu ne dissout pas l'asparagine à froid, et presque pas à chaud; l'éther, les huiles essentielles et les huiles grasses ne la dissolvent pas.

La chaleur de combustion pour 1 gramme est égale à 3,428 c. (Strohmann, *Journ. für prakt. Chem.* [2], t. XXXI, p. 285).

Les acides et les alcalis la dissolvent; en dissolution aqueuse neutre ou alcaline, elle dévie à gauche le plan de polarisation. Pouvoir rotatoire de la solution ammoniacale pour 100 millimètres $[\alpha]^j = -11°18'$. En solution acide elle dévie à droite: $[\alpha]^j = +35$ degrés, ou encore en solution chlorhydrique pour la raie du sodium $= +37°27'$; en solution dans l'eau pure $= -6°14'$ (Champion, Pellet). On peut obtenir par addition d'une certaine quantité d'acide acétique un pouvoir rotatoire $= 0°$.

L'étude du pouvoir rotatoire de l'asparagine a attiré l'attention de A. Piutti, qui a constaté des faits intéressants (A. Piutti, *Gazet. chim. ital.*, t. XVII, p. 126; *Bull. chim.*, t. XLIX, p. 493). D'après ce chimiste, quand on a transformé les éthers mono- et diéthylique de l'acide aspartique inactif en asparagine, par action de l'ammoniaque alcoolique, on obtient un liquide oléagineux, qui, dissous dans l'eau, abandonne peu à peu, par addition d'un égal volume d'alcool et agitation énergique, un dépôt cristallin de deux asparagines actives. Ce dépôt, repris par 20 parties d'eau chaude, est abandonné à cristallisation lente dans un vase plat. Dans ces conditions, les cristaux des deux asparagines sont assez volumineux pour pouvoir être séparés mécaniquement. Le rendement en asparagine est mauvais, mais on a à peu près quantité égale des deux asparagines.

L'aspartate mono-éthylique, qu'on a facilement pur, donne de meilleurs résultats.

L'acide aspartique inactif, obtenu en partant d'une asparagine dextrogyre, éthérifié puis retransformé en amide, donne les deux variétés d'asparagine. Ceci établit le passage d'un corps doué de pouvoir rotatoire à un corps inactif, puis d'un corps inactif à un corps doué d'un pouvoir inverse du corps primitif, et A. Piutti ajoute, sans intervention d'un ferment biologique.

L'asparagine se combine aux bases en se conduisant comme un acide monobasique, aux acides et aux sels.

En dissolution dans les acides, elle se convertit surtout à chaud en acide

aspartique, en même temps que se produit un sel ammoniacal de l'acide employé :

$$\underbrace{C^8H^8Az^2O^6}_{\text{Asparagine.}} + H^2O^2 = \underbrace{C^8H^7AzO^8}_{\text{Acide aspartique.}} + AzH^3.$$

Les alcalis concentrés agissent de même, en dégageant l'ammoniaque ; la potasse bouillante, l'eau de baryte bouillante déterminent cette décomposition. Mais, si l'eau vient à manquer et qu'on obtienne une légère fusion du mélange de potasse et d'asparagine, l'aspartate de potasse formé d'abord se décompose en acétate et oxalate de potasse avec dégagement d'ammoniaque et d'hydrogène.

L'eau seule, sous la pression de 2 à 3 atmosphères, décompose l'asparagine ; il se forme de l'aspartate d'ammoniaque par fixation de H^2O^2.

A la distillation l'asparagine donne, en se charbonnant, du carbonate d'ammoniaque, une huile brune empyreumatique et de l'eau.

L'acide nitrique nitreux donne, même à froid :

$$C^8H^8Az^2O^6 + 2AzO^3 = \underbrace{C^8H^6O^{10}}_{\text{Acide malique.}} + 2Az^2 + H^2O^2.$$

Si l'on dissout 1 partie d'asparagine dans 1 partie d'acide azotique pur et moyennement concentré, il suffit d'y faire passer du bioxyde d'azote et de chauffer un peu pour constater le dégagement d'azote. On sature ensuite avec de la craie et par addition d'acétate de plomb, on obtient du malate de plomb, sel bien caractérisé.

Chauffée au bain-marie avec de l'acide chlorhydrique concentré, l'asparagine donne, quand on évapore ensuite cette liqueur à sec, qu'on chauffe le résidu dans un courant de gaz carbonique à 120-140 degrés, puis finalement à 200 degrés, deux corps amorphes.

Le premier, $C^{32}H^{14}Az^4O^{18}$, est peu soluble.

Le second, $C^{64}H^{26}Az^8O^{34}$, est insoluble.

Ces corps sont des anhydrides de l'acide aspartique, car l'ébullition avec la baryte des solutions ammoniacales de ces deux composés les convertit en acide aspartique (Schaal).

L'asparagine pure se conserve parfaitement en dissolution ; mais colorée ou impure, sa solution fermente peu à peu, devient légèrement alcaline, présente l'odeur de substances animales putréfiées et se recouvre d'une pellicule blanche et mucilagineuse d'infusoires. Au bout d'un certain temps l'asparagine a disparu et la liqueur renferme du succinate d'ammoniaque. On détermine facilement cette transformation en ajoutant à une solution d'asparagine pure une certaine quantité de jus de vesces :

$$C^8H^8Az^2O^6 + H^2O^2 + H^2 = \underbrace{C^8H^4(AzH^4)^2O^8}_{\text{Succinate d'ammoniaque.}}.$$

L'acide malique lui-même éprouve du reste cette transformation sous l'influence de certains ferments.

Ces remarques font prévoir que certaines des réactions de l'asparagine peuvent être modifiées si l'on n'opère pas sur une asparagine pure. Cette remarque peut s'appliquer à un certain nombre de corps amidés.

On avait dit primitivement que le chlore, le brome et l'iode ne paraissaient pas agir sur l'asparagine. On a constaté depuis que, l'asparagine étant en solution aqueuse, le brome donne un peu de bromoforme, du bromure d'ammonium, du dibromacétamide et du tribromacétamide (Guareschi, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. IX, p. 1485 ; *Bull. de la Soc. chim.*, t. XXVII, p. 25).

Chauffée avec de l'éther méthyliodhydrique, de la potasse et de l'esprit de bois, elle donne de l'acide fumaramique. L'iodure d'éthyle exerce une action différente (Michael, Wing).

L'asparagine, chauffée avec l'urée à 125-130 degrés, se convertit en acide malyluréique ; on emploie 1 partie d'urée, 2 parties d'asparagine et on chauffe douze heures environ (E. Grimaux) :

$$\underbrace{\begin{matrix} CO - AzH^2 \\ | \\ CH - AzH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ COOH \end{matrix}}_{\text{Asparagine.}} + \underbrace{CO\begin{matrix} \diagup AzH^2 \\ \diagdown AzH^2 \end{matrix}}_{\text{Urée.}} = AzH^3 + \underbrace{\left.\begin{matrix} CO - AzH^2 \\ | \\ CH.AzH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO.AzH \end{matrix}\right\rangle CO}_{\text{Amide malyluréique.}} + H^2O.$$

Solubilité de l'asparagine. — L'asparagine est insoluble dans l'alcool absolu froid et très peu soluble dans ce liquide chaud ; l'éther la dissout à peine. Peu soluble dans l'eau froide, elle est plus soluble dans l'eau bouillante.

Suivant Biltz, 1 partie se dissout dans 11 parties d'eau froide et dans 4,444 parties d'eau bouillante.

Guareschi a repris la question, il admet que 1 partie d'asparagine se dissout :

	à 0°	à 10°,5	à 28°	à 40°	à 50°	à 78°,
dans eau	105,3 p.	55,9 p.	28,3 p.	17,5 p.	11,1 p.	3,6 p.

et à 100° dans 1,89 p. d'eau.

On a encore donné les chiffres de solubilité suivants :

1 partie d'asparagine anhydre se dissout à 10 degrés dans 82 parties d'eau.
— — — à 20 degrés dans 47 parties d'eau.

On considère l'asparagine comme réellement insoluble dans l'alcool absolu froid.

Détermination quantitative de l'asparagine. — On chauffe dans 100 centimètres cubes d'eau la substance dissoute en présence de 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique ; on chauffe pendant une heure et on détermine la quan-

tité de chlorure d'ammonium formé par une méthode volumétrique à l'azotomètre (Sachsse).

Ou encore, on traite par l'acide chlorhydrique, on évapore à sec, on fait bouillir le résidu avec du chromate de strontiane et on précipite la solution avec de l'acétate de cuivre. Au bout de douze à vingt-quatre heures, le produit ayant été conservé dans un endroit frais, on filtre pour séparer le précipité, on le traite par l'acide nitreux ou plus simplement par un mélange d'eau et d'acide nitrique fumant qui le décompose, et on mesure le volume d'azote dégagé (Sachsse).

On peut aussi décomposer par l'acide chlorhydrique, en chauffant la substance pendant deux heures environ avec $^{8}/_{100}$ à $^{10}/_{100}$ de son volume d'acide chlorhydrique très concentré ; du chlorure d'ammonium formé on dégage l'ammoniaque par la magnésie et on en détermine volumétriquement la quantité. 1 molécule d'ammoniaque répond à 1 molécule d'asparagine (E. Schulze).

COMBINAISONS DE L'ASPARAGINE AVEC LES ACIDES

L'asparagine se dissout dans les acides sans éprouver d'abord de modification ; la dissolution s'opère avec un léger abaissement de température; et, si l'on sature tout de suite l'acide, l'asparagine se précipite en cristallisant.

L'action exercée sur le pouvoir rotatoire de l'asparagine par les acides a été indiquée déjà ; nous n'y revenons pas.

Chlorhydrate, $C^8H^8Az^2O^6HCl$. — On fait passer du gaz chlorhydrique sur de l'asparagine hydratée, réduite en poudre fine, et on chasse l'excédent de gaz chlorhydrique par un courant d'air sec. Le produit étant dissous dans l'eau chaude donne par refroidissement de gros cristaux.

Ou encore, on fait dissoudre 1 molécule d'asparagine dans 1 molécule d'acide chlorhydrique faible, on ajoute de l'alcool à la liqueur concentrée à une douce chaleur : on obtient des cristaux du sel.

Sous-chlorhydrate, $2C^8H^8Az^2O^6.HCl$. — Il se forme par action prolongée d'un courant de gaz chlorhydrique sur de l'asparagine anhydre.

Azotate. — On dissout 1 molécule d'asparagine dans 1 équivalent d'acide azotique dilué, on évapore dans le vide sur la chaux, jusqu'à consistance sirupeuse, puis on abandonne dans une étuve très légèrement chauffée. De gros cristaux de nitrate se forment.

Sulfate. — Mettre en présence 1 molécule d'asparagine et 1 molécule d'acide sulfurique dilué; placer dans le vide sulfurique, séparer les premiers cristaux qui se forment et qui sont de l'asparagine. L'eau mère s'évapore ensuite et laisse une masse incolore et amorphe de sulfate d'asparagine.

Oxalate. — Ce sel paraît être $C^8H^8Az^2O^6.C^4H^2O^8$. Telle est, du moins, la formule des petits cristaux obtenus quand on évapore une solution de 150 parties d'asparagine et de 125 parties d'acide oxalique. Avec le double d'asparagine, on a le même sel et des cristaux d'asparagine.

Tartrate. — L'acide droit donne très facilement de beaux cristaux. L'acide gauche, au contraire, ne donne avec l'asparagine qu'une liqueur sirupeuse.

Picrate, $C^8H^8Az^2O^6.C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2$. — On l'obtient en faisant dissoudre à chaud l'asparagine dans une solution alcoolique d'acide picrique et en abandonnant au refroidissement.

Sel en beaux prismes jaunes, solubles à 16°,5 dans 44,48 parties d'alcool à 95 degrés, soluble à 14°,5 dans 81,8 parties d'eau.

Il se décompose sans fondre à 180 degrés (Smolka, *Monat. für Chem.*, t. VI, p. 915; *Bull. chim.*, t. XLVI, p. 587).

DÉRIVÉS MÉTALLIQUES DE L'ASPARAGINE

On a généralement des composés de formule $C^8H^7MAz^2O^6$, M étant monovalent.

Ils s'obtiennent en traitant la solution de l'asparagine par les oxydes. La tendance à la combinaison entre l'asparagine et certains oxydes métalliques est très marquée; elle est telle que ce composé déplace même l'acide acétique de l'acétate de plomb.

Asparagine ammonique. — Elle ne paraît pas pouvoir être obtenue. L'ammoniaque dissout facilement l'asparagine; mais par évaporation, c'est de l'asparagine qui se sépare.

Asparagine potassique, $C^8H^7KAz^2O^6$. — On traite l'asparagine en poudre par une dissolution de potasse dans l'alcool; immédiatement on a une matière sirupeuse, insoluble ou peu soluble dans le liquide surnageant. On la lave à plusieurs reprises avec de l'alcool et elle présente la composition indiquée d'après la formule. On peut avoir la même combinaison en cristaux quand on ajoute peu à peu un excès d'asparagine pulvérisée à une solution alcoolique de potasse légèrement chauffée. La liqueur se trouble d'abord, s'éclaircit ensuite; puis, si l'on opère dans un tube, on le voit se couvrir de cristaux lamelleux.

Asparagine calcique. — Combinaison non cristallisable, qui a toujours été obtenue renfermant un excès de chaux.

Asparagine zincique, $C^8H^7ZnAz^2O^6$. — Une solution aqueuse et bouillante d'asparagine dissout l'oxyde de zinc et abandonne la combinaison zincique en feuillets cristallins.

Asparagine cadmique. — Même formule, même mode de préparation. — Prismes fins et brillants.

Asparagine cuivrique, $C^8H^7CuAz^2O^6$. — Précipité bleu d'outremer obtenu avec des solutions saturées à chaud d'asparagine et d'acétate de cuivre. La solution d'asparagine chauffée avec l'oxyde de cuivre donne la même combinaison en poudre cristalline bleu d'azur.

L'asparagine et le sulfate de cuivre dissous ensemble à chaud donnent par le refroidissement de belles aiguilles soyeuses du même corps.

L'asparagine cuivrique est presque insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante, soluble dans les acides et l'ammoniaque.

Asparagine plombique. — Masse gommeuse incolore, obtenue avec l'acétate de plomb.

Le nitrate de plomb donne de même un produit gommeux qui refuse de cristalliser.

Asparagine argentique, $C^8H^7AgAz^2O^6$. — Elle peut être obtenue avec la solution chaude d'asparagine et l'oxyde d'argent. La solution est filtrée, elle est incolore; évaporée dans le vide sulfurique et à l'obscurité, elle donne des cristaux agglomérés presque noirs par réflexion et brun jaune par transparence.

En faisant cristalliser ensemble 1 molécule d'asparagine et 2 molécules d'azotate d'argent, on a des cristaux très fins, $C^8H^8Az^2O^6.2AgAzO^6$. Ce sel peut recristalliser dans l'eau sans se dissocier. Si l'on emploie moins de $2AgAzO^6$, on a un mélange de $C^8H^7AgAz^2O^6$ et de $C^8H^8Az^2O^6.2AgAzO^6$.

Asparagine chloromercurique, $C^8H^8Az^2O^6.4HgCl$. — Prismes déliés obtenus en faisant dissoudre ensemble à chaud 1 molécule d'asparagine et 4 équivalents de chlorure mercurique.

S'il y a moins de 4 HgCl pour 1 molécule d'asparagine, on trouve de l'asparagine et le sel $C^8H^8Az^2O^6.4HgCl$.

L'oxyde mercurique se dissout dans la solution chaude d'asparagine; la solution est incolore; concentrée, elle précipite par addition d'eau. Par évaporation elle laisse une masse gommeuse, qui, chauffée à 100 degrés, s'altère et devient gris foncé.

CHAPITRE XV

AMIDES DES ACIDES ALDÉHYDIQUES ET ACÉTONIQUES

Parmi les composés amido-aldéhydiques ou amido-kétoniques, on rencontre des corps qualifiés amido-aldéhydes, amido-acétones ou amido-kétones qui ne sont point des amides. L'étude en a été faite ailleurs (voy. *Encyclopédie chimique*, t. VII, ALDÉHYDES, par M. Bourgoin).

Les amides des acides kétoniques s'obtiennent en partant des acides cyanés, c'est-à-dire des acides dans lesquels H est remplacé par C^2Az. Tel est l'acide cyanacétique, obtenu en remplaçant dans l'acide monochloracétique Cl par C^2Az.

On traite ces acides à froid par l'acide chlorhydrique.

Les nitriles des acides acétoniques sont identiques avec les cyanures des acides en $C^{2n}H^{2n}O^4$.

C'est ainsi que le nitrile pyruvique est identique avec le cyanure d'acétyle. D'une manière générale, on les obtient en partant des chlorures acides $C^{2n}H^{2n-1}O^2Cl$.

AMIDE DE L'ACIDE GLYOXYLIQUE $C^4H^2O^6$.

L'acide glyoxylique, $C^4H^2O^6$, aurait, d'après Perkin, la formule $C^4H^4O^8$. Si l'on admet la formule $C^4H^2O^6$, la composition du sel d'ammonium conduit Perkin à l'envisager comme un amide, ou comme un acide amidique; mais ce corps se conduit comme un sel ammoniacal et non comme un amide (*Chem. News*, t. XXXI, p. 65; *Bull. chim.*, t. XXIV, p. 180; *Journ. chem. Soc.*, 1877, t. II, p. 90).

De cet amide rapprochons l'amide de l'acide diéthylglyoxylique, et l'amide de l'acide diisobutylglyoxylique.

AMIDE DE L'ACIDE DIÉTHYLGLYOXYLIQUE.

Éq... $C^{12}H^{13}AzO^6$.
At... $C^6H^{13}AzO^3 = (C^2H^5O)^2.CH.CO.AzH^2$.

On fait réagir à froid l'éther diéthylglyoxylique, l'ammoniaque concentrée et de l'alcool absolu (Schreibler, *Zeit. für Chem.*, 1870, p. 168).

Cristaux tabulaires, fusibles à 76°,5 (Schreibler), à 81-82 degrés (Pinner, Klein, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XI, p. 1477). Ce corps se sublime un peu au-dessus de 100 degrés sans décomposition; le produit sublimé cristallise en aiguilles.

Cet amide est facilement soluble dans l'eau et dans l'alcool.

AMIDE DE L'ACIDE DIISOBUTYLGLYOXYLIQUE

Éq... $C^{20}H^{24}AzO^{6}$.
At... $C^{10}H^{21}AzO^{3} = (C^{4}H^{9}O)^{2}.CH.CO.AzH^{2}$.

On fait réagir à 100 degrés l'éther isobutyl-diisobutylglyoxylique et l'ammoniaque alcoolique (Pinner, Klein, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XI, p. 1479).

Cet amide est en cristaux, fusibles à 42-45 degrés.

AMIDES DE L'ACIDE PYRUVIQUE $C^{6}H^{4}O^{6}$.

AMIDE.

Éq... $C^{6}H^{5}AzO^{4}$.
At... $C^{3}H^{5}AzO^{2} = CH^{3}.CO.CO.AzH^{2}$.

Formation. — On mélange du cyanure d'acétyle avec la quantité exactement nécessaire d'acide chlorhydrique à 1,2, en ayant soin de refroidir.

Les cristaux obtenus sont séparés, repris et formés à nouveau dans la benzine (Claisen, Shadwell).

Propriétés. — Cet amide cristallise en prismes courts, et se sépare de l'alcool en cristaux plats. Ils fondent à 124-125 degrés, et se subliment déjà bien à 100 degrés. Corps très soluble dans l'eau et dans le chloroforme, assez soluble dans l'alcool et très peu soluble dans la benzine froide, qui le dissout bien à l'ébullition.

Quand on le chauffe au bain-marie avec un léger excès d'acide chlorhydrique même étendu, il se dédouble en chlorure d'ammonium et acide pyruvique.

NITRILE PYRUVIQUE.

Éq... $C^6H^3AzO^2$.
At... $C^3H^3AzO = CH^3.CO.CAz$.

Syn. — *Cyanure d'acétyle.*

Ce corps est préparé en chauffant le chlorure d'acétyle et le cyanure d'argent. Son point d'ébullition est 93 degrés (Hübner) ; il régénère de l'acide pyruvique par action de l'acide chlorhydrique. Par contact prolongé avec les alcalis forts ou le sodium, il donne un polymère, le *diacétyldicyanide*, $(C^6H^3AzO^2)^2$. On réussit facilement la préparation de ce dernier corps en opérant comme il suit :

32 grammes de cyanure de potassium, et 150 à 200 grammes de benzine sont additionnés de 50 grammes d'anhydride acétique. On maintient pendant cinq heures le mélange à une ébullition modérée. On filtre et on évapore. Le résidu cristallise, il est desséché sur une plaque poreuse et distillé dans la vapeur d'eau (Kleemann, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XVIII, p. 256).

Cristaux fusibles à 69 degrés, bouillant à 208-209 degrés.

Ce nitrile est très soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine. La densité de vapeur est 4,9 à 5 (cor. 4,8).

La lessive de potasse réagit à froid et donne de l'ammoniaque, de l'acide cyanhydrique et de l'acide acétique; l'acide chlorhydrique agit de même.

Chauffé en tubes à 100 degrés avec une solution de nitrate d'argent, ce nitrile donne du cyanure d'argent cristallisé.

CYANURE DE TRICHLORACÉTYLE.

Éq... $C^6Cl^3AzO^2$.
At... $C^3Cl^3AzO = CCl^3.CO.CAz$.

On chauffe le bromure de trichloracétyle et le cyanure d'argent à 100 degrés (Hofferichter, *Journ. für prakt. Chem.* [2], t. XX, p. 196).

Ce procédé doit être remplacé, comme procédé de préparation, par le suivant : on chauffe molécules équivalentes de bromure de trichloracétyle et de cyauure de mercure, et on fractionne le produit (Claisen, Antweiler, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XIII, p. 1936).

Liquide d'une odeur insupportable, provoquant le larmoiement, bouillant à 121-122 degrés. Poids spécifique : 1,559 à 15 degrés.

Il est décomposé par l'eau en acide cyanhydrique et acide trichloracétique. La potasse concentrée le décompose peu à peu.

L'acide chlorhydrique concentré donne d'abord l'amide, et enfin de l'acide isotrichloroglycérique, $C^6H^3Cl^3O^8$.

Par action du bromure de trichloracétyle et du cyanure d'argent, le nitrile

qui se forme est accompagné d'un polymère, qui cristallise dans un mélange d'éther et d'alcool en tables quadratiques rhombiques, fusibles à 140 degrés, solubes dans l'alcool et l'éther.

L'eau bouillante décompose ce polymère à la longue, et de l'acide cyanhydrique se dégage.

NITRILE MONOBROMOPYRUVIQUE.

Éq... $C^6H^2BrAzO^2$.
At... $C^3H^2BrAzO = CH^2Br.CO.CAz$.

Avec le cyanure d'argent et le bromure de monobromacétyle, on a deux isomères :

At... $C^2H^2(CAz)OBr$ et $C^2H^2BrO.CAz$.

Ce dernier est bien plus soluble dans le chloroforme ou dans l'éther que le premier (Hübner, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXXI, p. 68).

Tables monocliniques, fusibles à 77-79 degrés, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, l'éther et le chloroforme.

AMIDE DE L'ACIDE PROPIONYLFORMIQUE

AMIDE.

Éq... $C^8H^7AzO^4$.
At... $C^4H^7AzO^2 = C^2H^5.CO.CO.AzH^2$.

On fait réagir à froid le cyanure de propionyle et l'acide chlorhydrique fumant (Claisen, Moritz).

Prismes plats ou cristaux très aplatis obtenus au moyen de l'éther. Ils fondent à 116-117 degrés.

Corps très soluble dans l'eau et dans l'alcool, peu soluble dans l'éther.

NITRILES DE LA FORMULE $C^8H^5AzO^2$.

NITRILE ÉTHÉNYLGLYCOLLIQUE.

Éq... $C^6H^5O^2.C^2Az$.
At... $CH^2:CH.CH(OH).CAz$.

A une solution de 60 grammes d'acroléine dans un demi-litre d'éther, on ajoute 100 grammes de cyanure de potassium pulvérisé, et progressivement 90 grammes d'acide acétique.

Le mélange dégageant une assez grande quantité de chaleur, il faut refroidir.

En évaporant ensuite un peu de la solution éthérée, on constate si la réaction s'est bien effectuée; si l'odeur d'acroléine est encore sensible, on ajoutera de nouveau du cyanure de potassium et de l'acide acétique en proportions équivalentes. Après addition d'eau, la liqueur éthérée est séparée et distillée. Le nitrile obtenu est dissous dans l'eau et repris encore une fois par l'éther (Lobry, *Recueil des trav. chim. des Pays-Bas*, t. IV, p. 223).

C'est un liquide qui se décompose quand on le distille, même dans le vide.

CYANURE DE PROPIONYLE.

Éq... $C^4H^5.C^2O^2.C^2Az$.
At... $C^2H^5.CO.CAz$.

Point d'ébullition : 108-110 degrés (Claisen, Moritz, *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XIII, p. 2121).

Par polymérisation, on a le *dicyanure de dipropionyle*, qui se forme par action du bromure de propionyle et du cyanure d'argent en présence d'éther (Lobry, *loc. cit.*, t. III).

Liquide épais, bouillant à 210-213 degrés, d'après Claisen.

Longs prismes, fusibles à 59 degrés, bouillants à 200-210 degrés (Lobry).

Densité de vapeur = 5,4 — 5,8 (cor. = 5,7).

Corps peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, la benzine et l'éther de pétrole.

ÉPICYANHYDRINE.

Éq... $(C^8H^5AzO^2)^2$ (?).
At.... $(\overset{-O-}{CH^2.CH}.CH^2.CAz)^2$ (?).

Ce composé est obtenu au moyen de l'épichlorhydrine et du cyanure de potassium (Pazschke, *Journ. für prakt. Chem.* [2], t. I, p. 82).

Prismes courts, fusibles à 162 degrés, très solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool, décomposables par les acides en ammoniaque et acide épihydrinocarbonique.

CYANURE DE BUTYRYLE.

Éq.. $C^8H^7O^2.C^2Az$.
At.. $C^4H^7O.CAz$.

1° Le *normal* bout de 133 à 137 degrés (Moritz., *Soc.*, t. XXXIX, p. 76).

Le *dicyanure de dibutyryle normal* bout à 232-235 degrés. Corps très instable.

2° L'*isocyanure* bout à 117-120 degrés.

Le *diisocyanure de diisobutyryle* est liquide même à — 15 degrés, bout à 226-228 degrés; poids spécifique = 0,96; il est très toxique.

Il donne, avec l'acide chlorhydrique à chaud, de l'acide isobutyrylformique; à froid, deux composés amorphes, azotés, fusibles à 187-188 degrés, et à 207-208 degrés.

Celui fondant à 187 degrés est seul soluble dans le carbonate de soude.

AMIDES DES ACIDES $C^{10}H^8O^6$.

AMIDE DE L'ACIDE FORMOBUTYRIQUE.

Éq... $C^{10}H^9AzO^4$.
At.. .$C^5H^9AzO^2 = C^2H^5.CH^2.CO.CO.AzH^2$.

Pour l'obtenir, on fait réagir l'acide chlorhydrique et le cyanure de butyryle (Moritz).

Corps fondant à 125-126 degrés.

AMIDE DE L'ACIDE FORMO-ISOBUTYRIQUE.

At... $(CH^3)^2.CH.CO.CO.AzH^2$.

Même procédé de formation que l'amide précédent, en partant du cyanure isobutyrique (Moritz).

Point de fusion : 125-126 degrés.

AMIDE DE L'ACIDE LÉVULINIQUE.

At... $CH^3CO.CH^2.CH^2.CO.AzH^2$.

L'amide de l'acide lévulinique, ou acide acéto-propionique, s'obtient quand on traite par l'ammoniaque aqueuse concentrée l'α-anhydride de l'acide.

Ou encore, on l'obtient en faisant réagir à 100 degrés l'ammoniaque alcoolique concentrée et l'éther éthylique de l'acide (L. Wolff).

Il cristallise, dans un mélange d'alcool et de chloroforme, en cristaux plats à 6 pans, fusibles à 107-108 degrés, en se décomposant partiellement.

Il est très soluble dans l'eau et l'alcool, peu soluble dans le chloroforme, et se sépare de sa solution aqueuse quand on y ajoute du carbonate de potasse.

NITRILE EN C^{12}.

CYANURE D'ISOVALÉRYLE.

Éq... $C^{12}H^9AzO^2$.
At... $C^6H^9AzO = (CH^3)^2.CH.CH.CO.CAz$.

Composé bouillant à 145-150 degrés.

Il est transformé, par le zinc et l'acide sulfurique, en acide cyanhydrique et en acide isovalérique (Hübner, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXXI, p. 74).

AMIDES DES ACIDES $C^{2n}H^{2n-2}O^{12}$.

On connaît l'amide mésoxalique.

AMIDE MÉSOXALIQUE.

Éq... $C^6H^6Az^2O^8$.
At... $C^3H^6Az^2O^4 = (OH)^2.C.(CO.AzH^2)^2$.

On fait réagir l'éther diéthylmésoxalique et l'ammoniaque aqueuse (Petriew). Tables jaunâtres, hygroscopiques, qui se colorent fortement en rouge à l'air.



14692. — Imprimeries réunies, A rue, Mignon, 2, Paris.